

---

*I. Weitere Untersuchungen über Flüssigkeitszellen als Condensatoren; von Hermann Herwig.*

---

Zu den in meinen früheren Arbeiten niedergelegten Untersuchungen über die Anhäufungen von Electricitätsmengen, welche an den Electroden der Flüssigkeitszellen durch gedrehte electrolytische Molecüle gebunden werden, erlaube ich mir die nachfolgenden weiteren hinzuzufügen. Ich habe mich auch dieses Mal zunächst wieder auf die Combination Wasser- (resp. verdünnte Schwefelsäure-) Platin beschränkt.

§ 1. Ladung der Zellen durch grosse constante Batterien, die nur sehr kurze Zeit wirken.

Eine Consequenz der Auffassung von den condensatorischen Flüssigkeitszellen ist die, dass auch grosse, weit über die Zersetzungspotentialdifferenz hinausreichende Kräfte zunächst die Zellen bis zu einem gewissen Grade wenigstens laden müssen, ehe der Durchtritt der Electricitäten durch die Flüssigkeit erfolgen kann. Das gilt natürlich sowohl für die Kräfte der Induction, wie schon früher<sup>1)</sup> gelegentlich hervorgehoben wurde, als auch für die jetzt in's Auge gefassten grossen Batterien. Beschränkt man also die Wirkung der letzteren durch eine sehr kurze Zeitdauer auf das Stadium des blossen Ladens, so muss man in einem nachfolgenden Entladungsstrome die ganze zur Zelle hingeflossene Electricitätsmenge wieder rückwärts gewinnen können (wobei die Convection als möglichst vermieden gedacht wird).

Um beliebige kurze Zeiträume für derartige Beobachtungen verwerthen und zugleich messen zu können, habe ich folgenden Apparat construiren lassen (Taf. V Fig. 1). Rings um den Maassstab eines gewöhnlichen Fallapparates war ein verschiebbarer, mit der grossen Schraube *a* festzuklemmender Holzschlitten angebracht. An der einen aus Buchsbaumholz gearbeiteten Seite desselben liess sich in einer sorgfältig ausgeführten abgeschrägten Rinne das massive Stück *bbb* (im wesentlichen aus demselben Holz verfertigt) vermittelst der Micrometerschraube *c* unter Gegenwirkung einer starken Feder auf eine Strecke von 20 mm fein auf und nieder bewegen. Die Bewegung konnte mittelst des Nonius *d* direct in Zehntelmillimetern abgelesen werden. Auf dem Stücke *bb* waren zu den Seiten zweier Ausschnitte einmal die mit den Klemmschrauben *e* metallisch verbundenen, mit Quecksilber gefüllten Näpfchen *f* angebracht, dann ferner die mit den Doppelklemmschrauben *g* verbundenen, oben mit Platin versehenen Metallschienen *h*. Durch die Ausschnitte hindurch gingen bequem zwei, mit Schrot zu füllende Hohlcyylinder aus Messing, die an den beiden Enden eines feinen, über das Frictionsrad des Fallapparates führenden Drahtes hingen. Das Rad konnte durch eine auf den Draht an seiner Peripherie selbst drückende Feder, die mit einer nach unten führenden Schnur gehandhabt wurde, momentan der Bewegung freigegeben oder arretirt werden. Der Draht war auf ein kurzes Stückchen durch eine Seidenschnur unterbrochen.

Die Hohlcyylinder selbst konnten absolut nirgends mit den Metalltheilen *f* und *h* in Berührung kommen. Sie vermittelten dagegen das Eintreten, resp. Aufhören des metallischen Schlusses an *f*, resp. *h* folgendermassen. Der linke Cylinder trug oben eine Messingplatte, die, ein wenig hohl ausgearbeitet, sich in stets genau der gleichen Weise auf ihn legen liess und seitlich, den Quecksilbernäpfchen *f* entsprechend, zwei abwärts stehende, etwas stumpfe Spitzen aus amalgamirtem Kupfer besass. Die Spitzen waren ver-

schieden lang, sodass beim Abwärtsfallen dieses Cylinders stets erst beim Eintauchen ein und derselben Spitze in das zugehörige Quecksilbernäpfchen Metallschluss entstand. Der rechte Cylinder, dessen gleichzeitige Aufwärtsbewegung benutzt wurde, hob dagegen von den Schienen  $h$  ein ziemlich schweres, unten mit zwei Platincontacten versehenes Metallstück ab und zwar stets in derselben, zunächst einseitigen Weise, indem, wie Taf. V Fig. 2 zeigt, die abwärts gerichteten Contactfortsätze  $ii$  dieses Stückes verschieden lang waren und damit eine geneigte Lage desselben bewirkten. Bei einiger Uebung liess sich mit dieser Vorrichtung in sehr constanter Weise ein Stromschluss an  $f$  und ein Stromöffnen an  $h$  erzielen.

Für eine gegebene Länge des Aufhängedrahtes der beiden Cylinder genügte eine mit der Micrometerschraube  $c$  ausgeführte Verschiebung des ganzen Theiles  $bbb$ , um zwischen die Momente des Stromschlusses und Oeffnens eine bestimmte, fein zu messende Wegstrecke des fallenden Systems einzuschalten. Die dazu gehörige kurze Zeit lässt sich dann berechnen, wenn man die zu bewegenden Massen (einschliesslich des Trägheitsmomentes des Frictionsrades auf die Peripherie reducirt), die stets gross genommenen Uebergewichte, die geringe Reibung und endlich die Lage des Ausgangspunktes der Fallbewegung kennt. Dabei ist nur einige Vorsicht darauf zu verwenden, dass man nicht in Bezug auf diejenige Stellung der Micrometerschraube irrt, bei welcher gerade die Momente des Schliessens und Oeffnens zusammenfallen. Da nämlich bei dem durchweg schnell erfolgenden Falle die abgestumpften Spitzen an dem linken Cylinder kräftig stossend das Quecksilber treffen, so ist nicht genau in dem Augenblicke, wofür die Berührung von Spitze und Quecksilber im Ruhezustande des Apparates es ergeben würde, schon die Vollziehung des Schlusses anzunehmen, sondern, wie darauf gerichtete Versuche zeigten, um eine allerdings äusserst geringfügige Zeit später. Um auch den kleinsten Irrthum in dieser Richtung auszuschliessen, habe ich deshalb für jede Art des Fallens

die Nulllage der Micrometerschraube empirisch festgesetzt, indem ich unter Anwendung starker, metallisch geschlossener Ströme dieselbe aufsuchte. Ich fand sie dadurch stets mit grosser Sicherheit und es ergab von da an gerechnet ein Auseinanderlegen der Momente des Schliessens und Oeffnens um 0,1 mm Wegstrecke jedesmal sehr kräftige Ausschläge am Galvanometer. Die Bestimmung der kleinen Zeiträume ist hiernach in durchaus befriedigender Weise ausführbar gewesen.

Für den gegenwärtigen Zweck wurde der beschriebene Apparat nach dem Schema der Taf. V Fig. 3 eingeschaltet. Darin bedeuten  $e$  und  $g$  die vorhin erwähnten Klemmschrauben des Apparates.  $B$  ist eine Daniell'sche oder Grove'sche Batterie,  $R_1$  und  $R_2$  zwei Siemens'sche Widerstandsscalen,  $R_3$  eine selbstgefertigte Drahtrolle mit bifilarer Wickelung und einem Widerstande von rund 2000 Ohmads,  $A$  einen Ausschalter,  $F$  die Flüssigkeitszelle,  $G$  ein Spiegelgalvanometer. Das letztere, einerseits mit der einen Klemmschraube  $g$  verbunden, führte andererseits an den Metallring  $k$ , der für den Fall der Ladungsmessungen mit gutem Contacte auf das in Taf. V Fig. 2 gezeichnete, zum rechten Cylinder gehörige Metallstück  $ii$  aufgelegt war. Gleichzeitig war in diesem Falle zwischen dem rechten (später abgehobenen) Contacte  $i$  und der zugehörigen Schiene  $h$  ein dünnes, isolirendes Gummiblättchen angebracht. Der Zweig  $mn$ , der die 2000 Ohmads enthielt, war bei einem Theile der Ladungsversuche in die linke Klemmschraube  $g$  geklemmt, bei einem andern Theile an das Metallstück  $ii$  angelöthet. Bei der letztern Verbindung war also stets ein Schluss der Flüssigkeitszelle vorhanden. Dieselbe entlud sich deshalb nach geschehener Ladung von selbst wieder und war also, sobald das Galvanometer wieder die Ruhelage anzeigte, für einen neuen Versuch brauchbar. Dagegen gab das Galvanometer hierbei nicht ausschliesslich die ganze Ladungsmenge in seiner ersten Elongation zu erkennen, sondern eine um einen Theil der Entladung verminderte Quantität. War andererseits der Zweig  $mn$



an die linke Klemmschraube  $g$  geführt, so zeigte das Galvanometer direct die ganze Ladungsmenge an; dagegen musste jetzt, da nach geschehener Ladung die Flüssigkeitszelle zunächst offen blieb, durch einen besonders herzustellenden Schluss die Entladung derselben bewirkt werden. Dieses Verfahren war also weniger bequem. Ich habe übrigens beide Verfahren für das ganze Intervall der mitzutheilenden Versuche zugleich angewandt (das angelöthete Ende des Zweiges  $mn$  war erst durch eine Klemme mit dem übrigen Zweige verbunden) und dabei, wenn die Flüssigkeitszelle und die Widerstände dieselben blieben, also innerhalb einer jeden der beiden nachfolgenden Tabellen, ein völlig constantes Verhältniss der beiderseitigen Galvanometerausschläge gefunden (für die Tabelle I das Verhältniss 1,085 und für die Tabelle II 1,20). In den Tabellen ist natürlich auf diejenigen grössern Ausschläge des Galvanometers recurriert, welche die ganze Ladungsmenge anzeigten.

Aus diesen ersten Ausschlägen des Galvanometers berechnet sich die in sehr kurzer Zeit durchfliessende (hier zum Laden benutzte) Electricitätsmenge bekanntlich folgendermassen. Es bezeichne:

$\lambda$  das logarithmische Decrement der Schwingungen unter den Umständen des jedesmaligen Versuches,

$T$  die unter diesen selben Umständen gültige Schwingungsdauer in Secunden gerechnet,

$\beta$  den ersten Ausschlag,

$a_1$  die in gleichem Maasse gerechnete Ablenkung, welche eine Kraft  $E_1$  bei einem metallischen Schliessungswiderstande  $R_1$  an dem Galvanometer dauernd hervorruft.

Werden dann  $E_1$  in Volts und  $R_1$  in Ohms gezählt, so ist in Farads die während der sehr kurzen Zeit  $\tau$  durchgeflossene Electricitätsmenge gegeben durch:

$$(1) \quad \tau i = \frac{\beta}{a_1} \cdot \frac{E_1}{R_1} \cdot \frac{T e^{\frac{\lambda}{2} \arctg \frac{\pi}{\lambda}}}{\sqrt{\pi^2 + \lambda^2}}.$$

Eine ebensolche Strömung auf die Zeitdauer einer Secunde ausgedehnt, würde also die Intensität bedeuten:

$$(2) \quad i = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{\beta}{\alpha_1} \cdot \frac{E_1}{R_1} \cdot \frac{T e^{\frac{1}{\lambda} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{\pi}{\lambda}}}{\sqrt{\pi^2 + \lambda^2}}.$$

Das Bisherige gilt für die Ladungen. In andern Versuchen sollten nun gleichzeitig die zugehörigen Entladungsmengen gemessen werden. In diesem Falle war das oben erwähnte isolirende Gummiblättchen zwischen *ii* und der rechten Schiene *k* entfernt, der Zweig *mn* war an das Metallstück *ii* gelöthet, der Metallring *k* dagegen lag durch seitlich unterlegte Holzleisten gehoben ein wenig über dem Metallstück *ii*, ohne dasselbe zu berühren. Der kurze Ladungsstrom fand somit Gelegenheit, in die Flüssigkeitszelle zu fliessen, ohne das Galvanometer zu passiren. Unmittelbar nach seiner Oeffnung wurde dann erst durch Berührung des aufsteigenden Metallstückes *ii* mit dem Ringe *k* das Galvanometer dauernd eingeschaltet und zeigte die stattfindende Entladung an. Das Intervall zwischen dem Aufhören des Ladungsstromes und der Einschaltung des Galvanometers betrug ungefähr  $\frac{1}{500}$  Secunde. Ich habe übrigens mehrmals es durch grössere unterlegte Leisten bis auf  $\frac{1}{30}$  Secunde ausgedehnt und dabei ganz dieselben Resultate erhalten, sodass das Verfahren überhaupt zu keinem Bedenken Veranlassung bieten kann.

Die Electricitätsmengen, mit denen ich operirte, waren vielfach zu klein, um die Messung der Entladungen etwa in der Art, wie es in der letzten Arbeit<sup>1)</sup> geschah, zweckmässig erscheinen zu lassen. Ich habe mich deshalb wiederum an den ersten Ausschlag des Galvanometers gehalten, um ein Urtheil über sie zu gewinnen. Nach allen vorangegangenen Erfahrungen bekommt man hierdurch allerdings nur einen Bruchtheil der ganzen Entladungsmenge, aber für dieselbe Flüssigkeitszelle und dieselben sie schliessenden Widerstände, namentlich wenn

1) Wied. Ann. IV. p. 469. 1878.

diese sehr gross sind, auch stets denselben Bruchtheil. Operirt man also an derselben Zelle einmal mit schwächeren Kräften, als die Zersetzungspotentialdifferenz beträgt, etwa mit einem Daniell'schen Elemente, und weiter mit grossen Batterien, so wird im erstern Falle bei möglichst vermiedener Convection ohne Zweifel die ganze Ladungsmenge wieder entladen; das ist nunmehr hinreichend constatirt. Führt dann die Anwendung grosser Batterien für sehr kurze Zeit zu dem gleichen Verhältnisse der Messungen für Ladung und Entladung, so ist auch hierbei die ganze Ladungsmenge wieder entladen.

Der aus dem ersten Ausschlage gewonnene Bruchtheil der Entladungsmenge berechnet sich, einen unendlich grossen Convectionswiderstand vorausgesetzt, mit genügender Annäherung folgendermassen. Nach den Formeln von p. 569 an in meiner ersten Arbeit<sup>1)</sup> über die condensatorischen Zellen und nach der Ausdrucksweise dieser Formeln ist der erste Ausschlag nahezu

$$\alpha = \frac{k E c T e^{-\frac{\lambda}{2}}}{\pi},$$

wie man leicht finden wird. Für den schon bei den Ladungsströmen supponirten Werth der dauernden Ablenkung  $\alpha_1$  durch einen constanten Strom ist in derselben Ausdrucksweise

$$\alpha_1 = \frac{k E_1 T^2}{R_1 (\pi^2 + \lambda^2)};$$

daher der gesuchte Bruchtheil der Entladungsmenge:

$$(3) \quad E c = \frac{\alpha}{\alpha_1} \cdot \frac{E_1}{R_1} \cdot \frac{\pi T e^{\frac{\lambda}{2}}}{\pi^2 + \lambda^2}.$$

Hier bedeuten also  $\alpha_1$ ,  $E_1$ ,  $R_1$ ,  $T$  und  $\lambda$  dasselbe, wie in der Formel für die Ladungsmenge,  $E$  die durch die Ladung an der Zelle hervorgerufene Potentialdifferenz, bei welcher folglich die Entladung beginnt, und  $c$  die constant

1) Wied. Ann. II. p. 566. 1877.

gedachte Capacität der Zelle. Die gegenwärtige Formel gibt aus dem Grunde nur einen Bruchtheil der ganzen Entladungsmenge an, weil nach den früheren Erfahrungen  $c$  in den auf den ersten Ausschlag noch folgenden Zeiträumen bedeutend höhere Werthe annimmt (im Sinne der Berechnungsweise meiner ersten Arbeit).

Die folgenden beiden Tabellen enthalten die nach den vorstehenden Formeln berechneten Versuchsergebnisse und zwar erstens für destillirtes Wasser, zweitens für verdünnte Schwefelsäure. Die letztere Flüssigkeit würde, wie daneben durchgeführte Versuche in einer andern Zelle (um die Platinbleche der Hauptzelle gasfrei zu behalten) ergaben, in einem zersetzenden Strome bei den Dimensionen der Hauptzelle einen Widerstand von 28 Ohms gezeigt haben, das destillirte Wasser dagegen einen solchen von mindestens 22000 Ohms. Letzterer Werth ist deshalb nur als untere Grenze anzusehen, weil die Widerstandsbestimmung hier erst nach Ausführung der Hauptversuche und Umgiessen des Wassers in die Nebenzelle gemacht wurde. Die Nebenzelle, ein gewöhnlicher Trogapparat, war dabei allerdings vorher gereinigt, aber dennoch wäre wegen der bekannten Empfindlichkeit des destillirten Wassers in seiner Leitungsfähigkeit eine Herabminderung des Widerstandes infolge dieser (im vorliegenden Falle überhaupt wohl nicht vorsichtig genug ausgeführten) Operation sehr wohl möglich gewesen, eine Steigerung desselben dagegen unmöglich. Ich erwähne bei dieser Gelegenheit, dass meine, schon zu den frühern Versuchen benutzte Hauptzelle ganz besonders sorgsam construirt ist, die Platten völlig parallel zu stellen und ferner mit einer feinen Schraube zu verschieben gestattet, und es unmöglich macht, dass die Flüssigkeit je mit etwas Anderem als dem Platin und dem Glasgefäss in Berührung kommt.

Der Convectionswiderstand hatte in allen Versuchen äusserst grosse Werthe. Die Platinplatten, rückwärts bewachst, waren dieselben dicken Platten, wie in der letzten Arbeit. Alle Electricitätsmengen sind, um nicht mit zu

kleinen Zahlen zu thun zu haben, in Mikrofarads angegeben. In der Columnne für die Kräfte ist mit *D* ein Daniell'sches und mit *G* ein Grove'sches Element bezeichnet. Der Drahtwiderstand betrug beim Wasser 1975 Ohms und bei der verdünnten Säure 14060 Ohms.

Tabelle I. Wasser.

Nr.	Kraft.	$\frac{r}{\text{in Sec.}}$	In Mikrofarads		$\frac{ri}{Ec}$	$i$ in Mikrofarads.
			$ri$	$Ec$		
1	1 <i>D</i>	$\frac{1}{25,7}$	1,334	0,418	3,23	34,3
2	1 <i>G</i>	$\frac{1}{38,1}$	1,687	0,509	3,31	65,3
3	9 <i>G</i>	$\frac{1}{230}$	2,394	0,742	3,23	550,6
4	20 <i>G</i>	$\frac{1}{430}$	3,067	1,017	3,02	1318,8
5	9 <i>G</i>	$\frac{1}{174}$	3,230	1,039	3,11	562
6	20 <i>G</i>	$\frac{1}{360}$	3,727	1,177	3,17	1341,7
7	9 <i>G</i>	$\frac{1}{94}$	5,734	1,865	3,07	539
8	9 <i>G</i>	$\frac{1}{95,9}$	5,905	1,824	3,24	566,3
9	20 <i>G</i>	$\frac{1}{201}$	6,361	2,056	3,09	1278,6
10	9 <i>G</i>	$\frac{1}{74}$	7,319	2,311	3,17	541,6
11	9 <i>G</i>	$\frac{1}{47,5}$	11,480	3,116	3,68	545,3
12	9 <i>G</i>	$\frac{1}{43,1}$	12,745	3,583	3,56	549,3
13	20 <i>G</i>	$\frac{1}{95,9}$	13,349	4,071	3,28	1290,2
14	9 <i>G</i>	$\frac{1}{27,4}$	19,882	5,459	3,64	543,8
15	9 <i>G</i>	$\frac{1}{25,6}$	22,241	6,190	3,59	569,4

Tabelle II. Verdünnte Schwefelsäure.

Nr.	Kraft.	$r$ in Sec.	In Mikrofarads		$\frac{ri}{Ec}$	$i$ in Mikro- farads.
			$ri$	$Ec$		
16	1 D	$\frac{1}{37,7}$	2,073	0,862	2,41	78,1
17	1 G	$\frac{1}{50,8}$	2,635	1,060	2,49	133,9
18	1 G	$\frac{1}{37,8}$	3,289	1,452	2,27	124,3
19	1 G	$\frac{1}{24,9}$	5,053	2,109	2,40	125,8
20	6 G	$\frac{1}{95,9}$	8,179	3,318	2,46	784,4
21	10 G	$\frac{1}{95,9}$	13,62	5,745	2,37	1306,2
22	10 G	$\frac{1}{79}$	16,29	7,144	2,28	1286,9
23	10 G	$\frac{1}{45,9}$	27,34	9,763	2,80	1254,9
24	10 G	$\frac{1}{38,1}$	32,79	11,702	2,80	1249,3

Jede Nummer dieser Tabellen entspricht einer grössern Anzahl von Versuchen (durchschnittlich 8 Doppelversuchen), die in bunter Reihenfolge gemacht wurden.

Die Constanz der Verhältnisse  $\frac{ri}{Ec}$  ist nach den Tabellen offenbar unabhängig von der Grösse der angewandten electromotorischen Kraft (variirt von 1 Daniell bis 20 Grove's), falls geringe Electricitätsmengen zugeflossen waren, und bestätigt sich somit die Forderung der Hypothese. In der Tabelle I hört die Constanz erst auf für eine bei starker Batterie zugeflossene Menge von etwa 11 Mikrofarads und in der Tabelle II für eine Menge von etwa 27 Mikrofarads. Von diesen Punkten an würde also schon ein merkliches Electricitätsquantum nach geschehener theilweiser Ladung der Zelle dieselbe wirklich durchsetzen. Es ist aber wohl zu beachten, dass nach den frühern Erfahrungen<sup>1)</sup> hierbei

1) Vgl. Wied. Ann. IV. p. 473. 1878.

noch nicht entfernt eine vollständige Ladung der Zelle anzunehmen ist, da die Grösse jeder der eintauchenden Platten über 7 qcm betrug.

Für die Tabelle II, wofür auch der Flüssigkeitswiderstand genau bekannt ist, ergibt sich mit genügender Annäherung, dass sehr kleine Electricitätsmengen, gleichgültig welches die Grösse der treibenden Kraft sei, in solchem Maasse in die Zelle fliessen, wie wenn dieselbe einfach einen Drahtwiderstand von der Grösse des Flüssigkeitswiderstandes darböte, ohne weitere Complication. Da nämlich die beiden in Taf. V Fig. 3 verzeichneten Zweige sehr grosse Widerstände im Vergleich zu dem Widerstande des die Batterie enthaltenden Haupttheiles der Stromverbindung besaßen, so kann nach den bekannten Regeln der Stromverzweigung sehr nahezu die ganze Batterie als die für jeden Zweig thätige Potentialdifferenz angesehen werden. In dem Zweige der Flüssigkeitszelle war hier nun  $R_2 = 14060$  Ohms, der Flüssigkeitswiderstand ferner 28 Ohms. Man würde also für 1 D, 1 G, 6 G, 10 G der Reihe nach per Sec. haben müssen:

$$\frac{1,12}{14088} \cdot 10^6 \text{ Mikrofarads, } \frac{1,94}{14088} \cdot 10^6 \text{ Mikrofarads etc.}$$

oder ausgerechnet 79,5, 137,7, 826,2, 1377,1 Mikrofarads. Statt dessen wurde gefunden 78,1, 133,9, 784,4, 1306,2. Bedenkt man, wie viele zu messende Punkte in diesen gefundenen Werthen enthalten sind, und noch mehr, dass in diesen Versuchen die für die Grove'schen Elemente benutzte Salpetersäure als mehrmals gebraucht sich durchweg nicht auf der vollen Höhe ihrer Kraft befand, so erscheint die Uebereinstimmung hinreichend, um den obigen Ausspruch zu motiviren. Uebrigens dürften schon in den Versuchen Nr. 18 bis 19 und 22 bis 24, die für entsprechend längere Zeitdauer gemacht wurden, Andeutungen einer beginnenden Abweichung von diesem Verhalten gegeben sein.

Die Tabelle I gestattet eine solche Vergleichung unmittelbar nicht, da dort der Flüssigkeitswiderstand nicht genau bekannt ist; der oben angegebene Grenzwert des



selben dürfte sogar nicht unbeträchtlich unter dem wirklichen Werthe liegen. Indessen zeigen sich auch hier die Werthe von  $i$  angenähert proportional den angewandten Kräften.

Ich habe nun noch einige Versuchsreihen an der verdünnten Schwefelsäure gemacht bei vermindertem Drahtwiderstande  $R_2$  auf 6000 und 2000 Ohms, die ich nicht im einzelnen mittheilen will. Dabei vermindern sich des schnellern anfänglichen Verlaufes halber natürlich die Verhältnisszahlen  $\frac{ri}{Ec}$  erheblich, dieselben hören aber schon sehr bald auf, constant zu sein.

Das vorhin über die sehr einfache Rolle, welche die Zelle für äusserst geringe zugeführte Electricitätsmengen spielt, Gesagte führte weiter zu den Untersuchungen des folgenden Paragraphen.

§ 2. Ladung der Zellen durch kleine Kräfte, die nur sehr kurze Zeit wirken; anfängliche Proportionalität der Capacität mit der Zeit und mit der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit.

Für diese Untersuchung diente gleichfalls der im vorigen Paragraph beschriebene Fallapparat, und war die Stromverbindung nach dem Schema der Taf. V Fig. 4 angeordnet. Darin bedeuten  $e$ ,  $g$ ,  $B$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $A$ ,  $F$  und  $G$  dasselbe, wie im vorigen Paragraph.  $T$  ist eine Tangentenbussole, deren Magnet gewöhnlich arretirt war und nur bei Controlmessungen über die Widerstandsverhältnisse der einzelnen Theile der Verbindung benutzt wurde. Zwischen  $p$  und  $q$  war 1 Siemens Einheit eingeschaltet. Die Flüssigkeitszelle wurde bis unmittelbar vor einem jeden Versuch durch einen kurzen Draht geschlossen gehalten. Da hier wiederum Ladungsdauern benutzt wurden, die im Vergleich zu der Schwingungsdauer des Galvanometers klein waren, so konnte nach den obigen Formeln 1 und 2 gerechnet werden. Natürlich musste dabei wie immer  $\lambda$  und  $T$  für jede Versuchsreihe besonders bekannt sein. Die kleinen Kräfte, stets durch Verzweigung von 2 Grove'schen

Elementen abgeleitet, mussten genau gegeben sein, und waren deshalb die Elemente stets ganz neu mit besten Säuren gefüllt.

Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate. Am Kopfe derselben ist ausser dem Widerstande  $R_2$ , der für den ganzen, die Flüssigkeitszelle enthaltenden Drahtweg zwischen  $p$  und  $q$  gilt, noch der Widerstand  $\varrho$  der Flüssigkeit aufgeführt. Es war überall ganz verdünnte Schwefelsäure, aber von verschiedener Concentration angewandt; die zunächst benutzten blanken Platinplatten waren dieselben, wie in den obigen Versuchen, und tauchten durchschnittlich mit je 7,6 qcm ein; der Convectionswiderstand betrug durchweg mindestens eine Million Ohms. Die verzeichneten Werthe von  $E$  bedeuten die an  $p$  und  $q$  herrschende Potentialdifferenz. Die Electricitätsmengen sind wiederum in Mikrofarads angegeben. Jede angeführte Zahl entspricht einer grössern Anzahl von Versuchen, die in bunter Reihe durchgeführt wurden.

Tabelle III.

$E = 0,73$  Grove = 1,416 Volt.;  $R_2 = 1139$  Ohms;

$\varrho = 4$  Ohms;  $\frac{E}{R_2 + \varrho} = \frac{1,416}{1143} \cdot 10^6 = 1239$  Mikrofarads.

Nr.	$\tau$ in Sec.	In Mikrofarads		Nr.	$\tau$ in Sec.	In Mikrofarads	
		$\tau i$	$i$			$\tau i$	$i$
25	$\frac{1}{336}$	3,63	1216	30	$\frac{1}{24,4}$	41,6	1015
26	$\frac{1}{142}$	8,32	1181	31	$\frac{1}{19,9}$	51,13	1017
27	$\frac{1}{65,6}$	17,19	1128	32	$\frac{1}{16,7}$	55,79	932
28	$\frac{1}{48}$	22,42	1076	33	$\frac{1}{13}$	70,3	914
29	$\frac{1}{32,4}$	33,1	1072	34	$\frac{1}{10,9}$	81,64	890

Nur bei aller kürzester Ladungsdauer ist also mit einer Annäherung, die für die vielen Messungsobjecte, welche in den Resultaten zusammenkommen, völlig genügt, diejenige Intensität erreicht, welche der einfachen Rolle einer mit

einem Drahtwiderstande gleichwerthigen Zelle entsprechen würde und am Kopfe der Tabelle verzeichnet ist.

Tabelle IV.

$$E = 0,189 \text{ Grove} = 0,366 \text{ Volt.}; R_2 = 1139 \text{ Ohms};$$

$$q = 4 \text{ Ohms}; \frac{E}{R_2 + q} = 320 \text{ Mikrofarads.}$$

Nr.	$\tau$ in Sec.	In Mikrofarads		Nr.	$\tau$ in Sec.	In Mikrofarads	
		$\tau i$	$i$			$\tau i$	$i$
35	$\frac{1}{223}$	1,35	301	40	$\frac{1}{32,4}$	7,66	248
36	$\frac{1}{142}$	2,205	313	41	$\frac{1}{24,4}$	8,63	211
37	$\frac{1}{100}$	2,89	289	42	$\frac{1}{19,9}$	9,69	198
38	$\frac{1}{65,6}$	4,03	264	43	$\frac{1}{10,9}$	13,75	150
39	$\frac{1}{48,7}$	4,98	243				

Hier dürfte etwas längere Dauer der Ladung erlaubt sein, um doch noch die volle Intensität zu erreichen.

Die folgende kurze Tabelle soll nur im Sinne der frühern Erfahrungen der vorstehenden gegenüber den Einfluss eines kleinern  $R_2$  unter sonst gleichen Umständen beweisen.

Tabelle V.

$$E = 0,366 \text{ Volt.}; R_2 = 662 \text{ Ohms};$$

$$q = 4 \text{ Ohms}; \frac{E}{R_2 + q} = 549 \text{ Mikrofarads.}$$

Nr.	$\tau$ in Sec.	In Mikrofarads		Nr.	$\tau$ in Sec.	In Mikrofarads	
		$\tau i$	$i$			$\tau i$	$i$
44	$\frac{1}{101}$	4,75	480	46	$\frac{1}{24,1}$	14,07	339
45	$\frac{1}{47,8}$	8,55	409	47	$\frac{1}{16,7}$	17,36	290

Hätten hier für die entsprechenden  $\tau$  dieselben Bruchtheile der überhaupt erreichbaren Intensität wie in Tabelle IV gewonnen werden sollen, so würden die Zahlen

der Columne  $i$  495, 417, 362 etc. nöthig gewesen sein. Der schnellere Abfall des Ladungsstromes bei kleinerem Widerstande des Zuleitungsdrahtes ist also schon in diesen ersten Stadien der Strömung zu beobachten.

Tabelle VI.

$E = 0,63$  Grove = 1,222 Volt.;  $R_2 = 1139$  Ohmads.

$\varrho = 4$  Ohmads;  $\frac{E}{R_2 + \varrho} = 1069$  Mikrofarads.

Nr.	$\tau$ in Sec.	In Mikrofarads		Nr.	$\tau$ in Sec.	In Mikrofarads	
		$\tau i$	$i$			$\tau i$	$i$
48	$\frac{1}{360}$	2,82	1015	53	$\frac{1}{19,9}$	38,39	764
49	$\frac{1}{142}$	6,78	963	54	$\frac{1}{16,7}$	44,58	744
50	$\frac{1}{101}$	9,34	943	55	$\frac{1}{13}$	54,20	705
51	$\frac{1}{48,7}$	17,63	859	56	$\frac{1}{10,9}$	63,63	694
52	$\frac{1}{26}$	30,74	799				

Mit der vorstehenden Tabelle möge die nachfolgende verglichen werden, worin bei ungeändertem Gesamtwiderstande die Vertheilung desselben auf  $R_2$  und  $\varrho$  infolge einer geringern Concentration der verdünnten Schwefelsäure eine andere ist. Die Distanz der Platten war dieselbe.

Tabelle VII.

$E = 1,222$  Volt.;  $R_2 = 664$  Ohmads;

$\varrho = 479$  Ohmads;  $\frac{E}{R_2 + \varrho} = 1069$  Mikrofarads.

Nr.	$\tau$ in Sec.	In Mikrofarads		Nr.	$\tau$ in Sec.	In Mikrofarads	
		$\tau i$	$i$			$\tau i$	$i$
57	$\frac{1}{360}$	2,89	1040	60	$\frac{1}{48,7}$	17,18	837
58	$\frac{1}{142}$	6,75	958	61	$\frac{1}{32,4}$	22,89	742
59	$\frac{1}{65,6}$	13,20	866	62	$\frac{1}{19,9}$	35,31	703

Hier findet offenbar ein entschieden schnellerer Abfall des Ladungsstromes statt. Ferner zeigt diese Tabelle, mit der Tabelle V verglichen, dass auch ein schnellerer Abfall stattfindet, wenn bei gleichem  $R_2$  der Werth von  $\varrho$  im Vergleich zu  $R_2$  unerheblich ist.

Zu den bisher mitgetheilten Versuchen dienten blanke, rückwärts bewachste Platinplatten. Dabei war also schon ausserordentlich schnell, wenn erst ein sehr kleiner Bruchtheil der ganzen Ladungsmenge eingeflossen war, ein Abfall der Intensität wahrzunehmen. Man wird sich dem entsprechend eine Constanz der Intensität für grössere Dauer erst durch bedeutende Flächenvergrösserung des Condensators, dessen Gesamtcapacität dann also sehr viel grösser ist, verschaffen können. Um das zu zeigen, führte ich noch einige Versuche mit platinirten Platinplatten, die übrigens rückwärts gleichfalls bewachst waren, durch. Die folgende Tabelle enthält die Resultate.

Tabelle VIII.

$E = 0,63$  Grove = 1,222 Volt;  $R_2 = 1139$  Ohms.

$\varrho = 2$  Ohms;  $\frac{E}{R_2 + \varrho} = 1071$  Mikrofarads.

Nr.	$\tau$ in Sec.	In Mikrofarads		Nr.	$\tau$ in Sec.	In Mikrofarads	
		$\tau i$	$\tau$			$\tau i$	$\tau$
63	1	10,50	1061	65	1	53,09	1056
	101				19,9		
64	1	32,23	1044	66	1	97,88	1067
	32,4				10,9		

Die Intensität erhält sich hier überall auf ihrer vollen Höhe.

Directe Messungen der vorstehenden Art über die Ausbildung der sogenannten Polarisation, oder, im Sinne der hier vertretenen Anschauung, über die Ladung einer condensatorischen Flüssigkeitszelle in den ersten Stadien fehlten bisher noch. Die wenigen, mit einem einzigen roh gemessenen Zeitintervalle ausgeführten Versuche, welche

Hr. Edlund<sup>1)</sup> in dieser Richtung anstellte, können schon deshalb nicht zählen, weil in ihnen die Angabe der Widerstände fehlt, und man somit die dort in's Spiel gekommenen Electricitätsmengen nicht kennt.

Was nun die jetzigen Versuche zeigen, ist, dass man ein wenig mit kleinern Kräften, mit grössern Gesamtwiderständen, mit kleinern Verhältnissen des Flüssigkeitswiderstandes zum Gesamtwiderstande, dann aber sehr stark mit viel grössern Electrodenflächen den ersten Abfall der Intensität verlangsamen kann. In den, je nach diesen Umständen verschieden weit zu rechnenden, ersten Stadien der Ladung ist merklich constante Intensität vorhanden und zwar eine solche, wie wenn die Flüssigkeitszelle einfach mit einem gleichwerthigen Drahtwiderstande im Spiele wäre.

Hiernach wird man sich die Rolle der Condensatorcapacität in diesen Stadien folgendermassen denken müssen. Die beiden ersten Gleichungen in meiner ersten Arbeit<sup>2)</sup> müssen für unendlich grossen Convectionswiderstand und für veränderliches  $c$  geschrieben werden:

$$(4) \quad i = \frac{E - Q}{R}, \quad i = \frac{d(cQ)}{dt}. \quad (5)$$

In den Stadien, worin  $i$  constant ist, ist folglich auch  $Q$  constant und wird danach die letzte Gleichung zu:

$$i = Q \frac{dc}{dt}.$$

Daraus folgt:

$$c = \frac{E - Q}{RQ} t.$$

Ist  $q$  der Flüssigkeitswiderstand, wie er in einem zersetzenden Strome gelten würde, so ist ferner dem Gesagten nach anzunehmen:

$$(6) \quad Q = \frac{Eq}{R + q}$$

und folglich:

$$(7) \quad c = \frac{t}{q}.$$

1) Pogg. Ann. LXXXV. p. 209. 1852.

2) Wied. Ann. II. p. 568. 1877.

Die Condensatorcapacität ist für die ersten Stadien also der Zeit proportional und dem Flüssigkeitswiderstände umgekehrt proportional. Innerhalb dieser Stadien kann man somit die Flüssigkeitswiderstände im gewöhnlichen Sinne des Wortes wie Drahtwiderstände direct messen. Die bekannten Widerstandsbestimmungen, welche Hr. Kohlrausch an Electrolyten durch Benutzung von schwachen Wechselströmen ausgeführt hat, und welche wohl die exactesten bis jetzt gelieferten Messungen auf diesem Gebiete enthalten, haben sich unter Einhaltung der erwähnten Umstände, namentlich des letzten derselben, innerhalb dieser ersten Stadien bewegt.

Für die weiteren Stadien hört dagegen das Problem auf, theoretisch bestimmbar zu sein.  $Q$  nimmt dann grössere Werthe an, und man würde zur Bestimmung der drei Variablen  $i$ ,  $Q$  und  $c$  zunächst nur zwei Gleichungen haben. Um die Ladung in diesem Falle zu verfolgen, muss man die Beobachtung des detaillirten Verlaufes der Intensität zu Hülfe nehmen. Der Begriff der Capacität (von einem bestimmten Werthe gedacht) verliert dort also auch seine einfache Anwendbarkeit. Ich habe deshalb in meinen früheren Arbeiten auch an diesen Stellen stets nur vergleichsweise von den Capacitäten gesprochen<sup>1)</sup> und absolute in ihren Consequenzen zu verwerthende Zahlenangaben ausschliesslich gemacht, um die ganze Ladung der Zellen bei einer bestimmten Potentialdifferenz auszudrücken, was natürlich zu gar keinem Bedenken Veranlassung geben kann. Aus diesem Grunde war beispielsweise die in der Arbeit über Wärmeentwicklung durch Drehen von electrolytischen Moleculen<sup>2)</sup> berechnete Constantz der Durchschnittscapacitäten (im Sinne der damaligen Rechnung) einfach dahin zu verstehen, dass hauptsächlich wegen der kleinen Drahtwiderstände schon für die kürzeste

1) Vgl. Wied. Ann. IV. p. 471. 1878.

2) Wied. Ann. IV. p. 210 und 211. 1878.



damals in Betracht gezogene Periode der Hauptabfall der Intensität längst erfolgt war, oder auch, wie ich es dort ausdrückte, dass der überhaupt erreichbare Werth von  $Q$  schon annähernd erreicht war. Die berechnete Constanz der Durchschnittscapacitäten für die verschiedenen langen Perioden war ja nur der Ausdruck dafür, dass in denselben ungefähr gleiche Ladungswärmen entwickelt wurden. Ich habe nun einige Versuche ungefähr den damaligen Verhältnissen entsprechend mit dem jetzigen Apparate ausgeführt und dabei z. B. nach  $\frac{1}{100}$  Secunden (gleichwerthig mit der damaligen Umdrehungszahl 60 000) 75 Mikrofarads, nach dreimal so langer Zeit (gleich 20 000 damals) im Ganzen nur 90 Mikrofarads eingeflossen erhalten. Die Durchschnittsintensität (im Sinne der Tabellen des gegenwärtigen Paragraphen) war dabei nur mehr circa  $\frac{1}{10}$  und  $\frac{1}{15}$  der anfänglichen. Das gibt für dieses Stadium merklich dieselben Werthe von  $\int i^2 dt$ , mag man nun innerhalb desselben die Periode so oder so nehmen.

Es fragt sich jetzt, wie die im Anfange der Ladung gültige Beziehung  $c = \frac{t}{q}$  im Sinne der Hypothese von den drehbaren electrolytischen Molecülen zu verstehen sei. Die Flüssigkeitszelle wirkt unterhalb der Zersetzungspotentialdifferenz, wie ein Condensator, oder streng genommen, wie ein System von unendlich vielen Condensatoren. Die an die Electroden fließenden Electricitätsmengen werden dort durch die ungleichnamig geladenen Theile der electrolytischen Molecüle gebunden. Zu diesem Zwecke müssen die fraglichen Theile sich den Electroden zukehren, und die entgegengesetzten Theile infolge dieser Drehbewegung von den Electroden abgewandt werden. Letzteres wird wieder wesentlich durch die analoge Drehung der nachfolgenden Molecülschichten, die also wie stets neue Condensatoren wirken, erreicht. Es würde nun der ganze Vorgang genau wie bei einem gewöhnlichen, etwa einerseits zur Erde abgeleiteten Condensator verlaufen, d. i. namentlich eine constante Capacität dabei in Rechnung

kommen, wenn in dem vorliegenden Falle die Drehung der Molecüle, wie das Abfließen der gleichnamigen Electricität zur Erde, nahezu momentan erfolgen könnte. Das ist aber nicht der Fall. Wie ich von Anfang an hervorhob, lassen die Erscheinungen an der Flüssigkeitszelle deutlich erkennen, dass eine sehr bemerkbare Zeit für das Drehen erforderlich ist, und die jetzt gewonnenen Resultate geben wenigstens für die ersten Stadien der Ladung quantitativ genau den eigentlichen Grund der Sache an. Danach sind es ganz dieselben molecularmechanischen Bewegungshindernisse, welche anfänglich dem Drehen der gesamten electrolytischen Molecüle, wie der Bewegung der Ionen in einer mit Zersetzung verbundenen Strömung entgegenstehen. Das ist die charakteristische und einfache Bedeutung der anfangs gültigen Relation  $c = \frac{t}{q}$ .

Es wäre nicht unmöglich, mit Rücksicht auf dieses Sachverhältniss die Vorstellung von den drehbaren electrolytischen Molecüle in leicht ersichtlicher Weise ein wenig zu modificiren im Sinne der bekannten Clausius'schen Hypothese über die Electricitätsleitung in Electrolyten. Vor der Hand sehe ich indessen dafür keine zwingenden Gründe ein.

So lange die einfache Beziehung  $c = \frac{t}{q}$  besteht, erfolgt der Zufluss der Electricität unter Constantbleiben der Potentialdifferenz an den Electroden in constanter Weise. Scheinbar setzt sich dabei also die im Zuleitungsdrahte herrschende Strömung in der Flüssigkeit ebenso fort. Das alles dauert im allgemeinen jedoch nur eine sehr kurze Zeit und macht alsdann dem Stadium der abfallenden Stromintensität unter Steigung der Werthe von  $Q$  Platz. Auch hierfür gelten, ohne dass die quantitativen Verhältnisse so einfach wären, im übrigen dieselben vorigen Gesichtspunkte.

Noch eine wenigstens sehr wahrscheinliche Folgerung von Bedeutung knüpft sich an die Relation  $c = \frac{t}{q}$ . Es

handelt sich dabei um den Anfangswerth von  $Q$ , der in den Ladungsströmen anzunehmen ist. In meinen frühern Arbeiten wurde unter möglichster Anschmiegung an die Verhältnisse der gewöhnlichen Condensatoren dafür einfach Null genommen. Geht man von den obigen Gleichungen (4) und (5) aus und denkt sich dabei für den Anfang  $Q$  ganz allgemein veränderlich, während bis zum Anfange hin  $c = \frac{t}{q}$  vorausgesetzt wird, so gewinnt man aus den drei Gleichungen:

$$i = \frac{E-Q}{R} = c \frac{dQ}{dt} + Q \frac{dc}{dt}$$

und:

$$c = \frac{t}{q},$$

die folgende:

$$\frac{dQ}{dt} + \frac{Q}{t} \left(1 + \frac{q}{R}\right) - \frac{Eq}{Rt} = 0.$$

Die Integration ergibt:

$$Q = A \cdot t^{-\left(1 + \frac{q}{R}\right)} + \frac{Eq}{R + q},$$

worin offenbar die Integrationsconstante  $A=0$  angenommen werden muss. Demnach ist wohl ganz bis zum Nullpunkte der Zeit hin:

$$Q = \frac{Eq}{R + q},$$

wie es in Gleichung (6) für die in den Versuchen eingehaltenen, etwas spätern Zeitpunkte vorausgesetzt wurde.

Ich erinnere hierbei an einen früher mitgetheilten Versuch<sup>1)</sup>, wonach die Fortpflanzung eines starken Inductionstromes längs einer ausgedehnten Wasserschicht keinenfalls  $\frac{1}{10\,000}$  Secunde beanspruchte, sowie an einen noch weiter gehenden daselbst citirten Versuch des Hrn. Siemens. Der Zusammenhang dieser Versuche mit dem Vorstehenden leuchtet ein.

Bis zu einem gewissen Grade dürfte übrigens für die jetzt gemachte Annahme auch eine Versuchsreihe sprechen,

1) Pogg. Ann. CLIX. p. 84. 1876.

die ich ganz nach der Methode des gegenwärtigen Paragraphen an destillirtem Wasser mit sehr grossem  $\varrho$ , dem gegenüber  $R$  geradezu zu vernachlässigen war, anstellte. Hier würde im erstern Augenblick, wenn für  $t=0$   $Q_0=0$  wäre, ein sehr grosses  $i$  herrschen, bei der Annahme  $Q_0 = \frac{E\varrho}{R+\varrho}$  dagegen ein verschwindend kleines  $i$ . Ich habe nun bis zu einer Einschränkung des Intervalles auf  $\frac{1}{3000}$  Secunde nicht irgend eine Andeutung eines grossen  $i$  erhalten (unter jedesmaliger Vergleichung von Versuchen mit und ohne Flüssigkeitszelle). Ganz beweisend sind indessen solche Versuche natürlich nicht.

Schliesst man sich dem an, dass die Ladung einer Zelle sofort mit der Potentialdifferenz  $\frac{E\varrho}{R+\varrho}$  an den Electroden beginnt, so sind die Anfänge eines grossen Theiles meiner früheren Versuche theoretisch immer und auch practisch in ein paar Fällen unrichtig berechnet. Mit voller Sicherheit dürfte indessen über diesen nicht der Beobachtung direct zugänglichen Punkt kaum etwas zu sagen sein. Die auch practisch nach der jetzt gemachten Voraussetzung unrichtig berechneten Fälle betreffen zunächst die ersten Capacitätswerthe der Ladung in etwa 4 von den 25 Tabellen der ersten Arbeit<sup>1)</sup>, worin gegenüber den Drahtwiderständen  $R$  nicht zu vernachlässigende Flüssigkeitswiderstände  $\varrho$  vorkamen. Alle dortigen Versuche waren mit derselben Flüssigkeit, wovon ich einen grössern Vorrath gehalten hatte, gemacht, und betrug der Flüssigkeitswiderstand (für einen zersetzenden Strom) bei etwa 700 qmm Eintauchfläche auf beiden Seiten 2 Ohms per 1 mm Distanz der Bleche. Demgemäss wäre in 4 Tabellen der Anfangswerth  $(\varphi_0 - \varphi_s)$  in dem wesentlich von 1 abweichenden Verhältnisse  $\frac{R}{R+\varrho}$  kleiner zu nehmen, wenn man im übrigen die dortige Rechnungsart beibehält. Damit würden folglich an diesen Stellen die ersten Werthe von  $c$  grösser, während alle übrigen  $c$  ungeändert

1) Wied. Ann. II. p. 566. 1877.

bleiben. Wegen des gleichförmigen Verlaufes von Ladungs- und Entladungsströmen<sup>1)</sup> muss dann wohl weiter ganz dasselbe auch für die Entladungen angenommen werden.

Eine solche Correctur würde übrigens, wie ich aus allen damals gemachten Versuchen, wovon nur ungefähr der sechste Theil mitgetheilt wurde, ersehe, keinen der dort gezogenen allgemeinen Schlüsse alteriren, mit alleiniger Ausnahme des über den Einfluss der Plattendistanzen Gesagten<sup>2)</sup>. Rücksichtlich dieses Punktes würde die dort berechnete grössere erste Capacität für engere Distanz gültig bleiben, so oft  $R$  gross gegenüber  $\rho$  ist; darüber sind ausser den dortigen Tabellen 23 und 24 noch mehrere weitere Versuchsreihen vorhanden. Für verhältnissmässig kleine  $R$  würden dagegen die Unterschiede in den Capacitäten, stets ein gleiches  $R$  vorausgesetzt, eher umgekehrt ausfallen (so z. B. in den Tabellen 20 bis 22). Ebenso wäre es in der Tabelle 25, wo die Summe von  $(R + \rho)$  nahezu constant gehalten ist; in dieser Tabelle würde dagegen der Abfall der Ströme in Uebereinstimmung mit dem über die gegenwärtig vorliegenden Tabellen VI und VII vergleichsweise Gesagten vor wie nach stärker sein für grössere Plattendistanz. Aus allem dürfte folgen, dass überall dort, wo der Flüssigkeitswiderstand für sich zur Geltung kommen kann (d. h. wo er grösser wird bei gleichem Gesamtwiderstande), er den Abfall der Ströme beschleunigt. Das bedeutet also einen wesentlichen Unterschied gegenüber der Rolle, die der Flüssigkeitswiderstand in einem stärkern zersetzenden Strome spielt. Und auf die Constatirung eines solchen Unterschiedes kam es ja

1) Ich erlaube mir, bei dieser Gelegenheit darauf hinzuweisen, dass in der Uebereinstimmung des Ladungs- und Entladungsstromes (abgesehen von der Convection) schon der Beweis für die schliessliche volle Erreichung der ladenden, unterhalb der Zersetzung liegenden Potentialdifferenz an den Electroden geliefert ist, wie es ja auch in allen meinen damaligen Rechnungen angenommen wurde. Hr. Exner ist ganz kürzlich (Wied. Ann. V. p. 388. 1878) durch directe Messung der Potentialdifferenzen zu demselben Resultate gelangt.

2) l. c. p. 595. 1877.

auch damals ausschliesslich an<sup>1)</sup>, sodass selbst in diesem Punkte keine eigentlich wesentliche Aenderung durch die gegenwärtig gemachte Annahme eintreten würde.

Die übrigen bisher ausgeführten Untersuchungen sind von der hier behandelten Frage practisch unabhängig.

§ 3. Vergleichung der vollen Ladungswerthe bei Zellen, welche Flüssigkeiten von sehr verschiedenen Widerständen enthalten.

Die Besprechung dieser Versuche, die sich unmittelbar an die letzte Arbeit<sup>2)</sup> anschliessen, setze ich erst hierher, weil auf ihre Berechnung die am Ende des vorigen Paragraphen behandelten Verhältnisse Einfluss haben. In der letzten Arbeit hatte ich dicke, blanke Platinplatten, die rückwärts bewachst waren, in sehr verdünnter (aber immer noch gut leitender) Schwefelsäure bis zur Potentialdifferenz von 1 Volt geladen und dabei die auf 1 qcm Plattenfläche beiderseits gehende Electricitätsmenge zu durchschnittlich höchstens 186 Mikrofarads<sup>3)</sup> gefunden. Nach der Auffassung von den condensatorischen Flüssigkeitszellen, wie ich sie hege, muss nun dieser Ladungswerth und ebenso der daraus berechnete für die Zersetzungspotentialdifferenz von 1,7 Volt unabhängig sein von der grössern oder geringern Leitungsfähigkeit der verdünnten Schwefelsäure, soweit dieselbe nur sehr wenig Schwefelsäure auf viel Wasser enthält. Denn man muss aus ihm annäherungsweise die Distanz der Wassermolecüle berechnen können, wie ich in dem citirten Aufsatze dargethan habe.

Ich habe deshalb ganz nach der dortigen Methode der Beobachtung die entsprechenden Ladungswerthe für gut leitende verdünnte Schwefelsäure (1 Volumen Säure auf 620 Volumen Wasser) und für destillirtes Wasser verglichen. Die erste Flüssigkeit würde in einem zersetzten-

1) Siehe l. c. p. 600. 1877.

2) Wied. Ann. IV. p. 465. 1878.

3) l. c. p. 473. 1878.

den Strome bei den angewandten Dimensionen der Flüssigkeitszelle einen Widerstand von 53 Ohms gezeigt haben, die letztern dagegen einen solchen von 72 000 Ohms, d. h. etwa 1400 mal mehr. Der letztere war mit möglichster Vorsicht vor und nach den Versuchen gemessen und darf jedenfalls nahezu als richtig angesehen werden. (Man vgl. den analogen Fall in § 1.)

Die Platinplatten waren für diese Versuche nochmals mit ganz besonderer Sorgfalt gereinigt und alsdann zunächst einige Monate lang durch einen kurzen Draht geschlossen unter der Flüssigkeit, die ganz bedeckt nur in äusserst geringem Maasse verdunstete, gehalten.

Die folgende Tabelle, worin wie früher  $R$  den Drahtwiderstand und  $w$  den Convectionswiderstand bedeutet, enthält die gewonnenen Resultate. Die Berechnung ist genau wie in der letzten Arbeit geführt; nur ist den Bemerkungen des vorigen Paragraphen gemäss für den Nullpunkt der Zeit  $Q_0 = \frac{E\varrho}{E + \varrho}$  angenommen und damit für das Intervall der ersten 15 Secunden ein viel kleinerer Werth für das destillierte Wasser gewonnen worden. Des bessern Vergleichs halber sind in den letzten beiden Columnen die in den ersten 15 Secunden und die später bewegten Electricitätsmengen getrennt angegeben und zwar die erstern voranstehend.

Tabelle IX.

Nr.	$R$	$w$	Per 1 qcm Plattenfläche beiderseits in Mikrofarads	
	in Ohmads	in Ohmads	Ladungsmenge	Entladungsmenge
I. Verdünnte Schwefelsäure.				
67	11 500	620 000	72 + 57 = 129	65 + 45 = 110
68	11 500	415 000	81 + 46 = 127	64 + 35 = 99
II. Destillirtes Wasser.				
69	9540	2 750 000	18 + 55 = 73	19 + 48 = 67
70	9540	4 360 000	18 + 55 = 73	19 + 60 = 79
71	9540	3 500 000	19 + 54 = 73	19 + 59 = 78



Das Mittel der Zahlen für verdünnte Schwefelsäure beträgt 116 Mikrofarads und gilt als obere Grenze der condensirten Electricitätsmengen für die Potentialdifferenz von 1 Volt. Diese Zahl liegt erheblich unterhalb der in der letzten Arbeit gefundenen 186. Aber damals waren auch dieselben dicken Platinplatten, allerdings nach vorherigem Ausglühen, zum ersten Male in Gebrauch. Für destillirtes Wasser ist die noch kleinere Mittelzahl 74. Würde man statt mit der obigen mit der frühern Annahme  $Q_0 = 0$  gerechnet haben, so wäre die Differenz auf einen sehr geringen Betrag reducirt. Vergleicht man übrigens getrennt das in dem Intervall der ersten 15 Secunden eingeflossene, in der Berechnung unsichere Quantum und das nachfolgende, besser zu berechnende Quantum für verdünnte Schwefelsäure und destillirtes Wasser, so ergibt sich für erstere im Mittel 70 und 46, für letzteres 19 und 55. Das spätere Quantum ist also für destillirtes Wasser wesentlich grösser, und in dem frühern Quantum ist ja überhaupt nur ein oberer Grenzwert zu denken, der sich namentlich als solcher bei dem noch starken Stromabfalle für verdünnte Schwefelsäure manifestirt. Rechnet man z. B. bei den Versuchsreihen für verdünnte Schwefelsäure das erste Stadium bis zu 30 Secunden und wendet erst auf den Rest die mit mehr Sicherheit zu führende spätere Berechnungsart an, so erhält man im ganzen noch 7 Mikrofarads mehr. Das liegt eben in der Veränderlichkeit von  $c$  begründet, wie ich schon in der letzten Arbeit betonte. Für destillirtes Wasser ist der Stromabfall ausserordentlich viel kleiner, wenigstens bei der Annahme  $Q_0 = \frac{E\varphi}{R + \varphi}$ . Der für Wasser gefundene Ladungswert kommt der Wahrheit überhaupt zweifellos am nächsten, da dort ausserdem enorme (einige Millionen Ohms betragende) Convectionswiderstände herrschten und fast volle Uebereinstimmung zwischen Ladungs- und Entladungsmenge gefunden wurde, während

der Tabelle gemäss die Schwefelsäure hierin noch beträchtliche Unterschiede zeigt.

Nach allem Gesagten dürften also nahezu 0,074 Milliontel Millimeter, wie es dem für Wasser gefundenen Werthe entspricht, die wahre Distanz der Wassermolecüle sein (an Stelle des in der letzten Arbeit angegebenen Grenzwertes 0,186). Auf der andern Seite dürfte aber wohl kaum bezweifelt werden, dass derselbe Werth auch bei verdünnter Schwefelsäure herauskommen würde, wenn man dort die Convection ebenso vermeiden und die Berechnung des Anfangsverlaufes ebenso sicher führen könnte.

Zum Schlusse bemerke ich noch, dass die beim Wasser gefundene Ladungszahl von 74 Mikrofarads per 1 qcm und 1 Volt Potentialdifferenz nur mehr wenig (um  $\frac{1}{3}$ ) grösser ist, als die öfters citirten Versuche des Hrn. Varley durch Beobachtung der ersten Galvanometerausschläge für verdünnte Schwefelsäure ergeben haben. Hrn. Varley's Methode gibt allerdings, wie ich früher hervorhob, im allgemeinen zu kleine Werthe an, da sie die nach dem ersten Galvanometerausschlage noch abfliessenden Quantitäten nur ungenügend berücksichtigt (durch Vergleichung mit einem gewöhnlichen Condensator, der sich aber ganz anders verhält). Indessen kann diese Unsicherheit bedeutend herabgemindert werden durch Anwendung kleinerer Widerstände. Ich möchte aber doch nach allem über die hier einschlägigen Verhältnisse nunmehr Gesagten keinen zu grossen Werth auf die jetzt erreichte nähere Uebereinstimmung unserer Resultate legen und seine freilich viel einfachere Methode vor wie nach principiell für weniger empfehlenswerth halten.

Dass die gleichfalls dieses Gebiet betreffenden Zahlen, welche sich aus einer anderweitigen, von Hrn. Kohlrausch angestellten Untersuchung<sup>1)</sup> über die electromotorische Kraft dünner Gasschichten auf Metallen ergeben haben, natürlich nicht zu den obigen Ladungswerthen führen

1) Pogg. Ann. CXLVIII. p. 143. 1873.

konnten, sei beiläufig erwähnt. Der von Hrn. Kohlrausch dabei constant gesetzte Polarisationscoefficient  $p$  würde nämlich im Sinne der obigen Gleichungen (4) und (5) mit  $\frac{1}{c} \cdot \frac{R + \varrho}{R}$  gleichbedeutend sein und also eine constante Condensatorcapacität beanspruchen.

Darmstadt, den 3. Januar 1879.

**II. Nachweis der electromagnetischen  
Drehung der Polarisationssebene des Lichtes im  
Schwefelkohlenstoffdampf;  
von A. Kundt und W. C. Röntgen.**

Faraday gelang es bekanntlich nicht, die electromagnetische Drehung der Polarisationssebene des Lichtes in Gasen nachzuweisen. Auch später ist eine solche nicht beobachtet worden.

Bei dem Interesse, welches die Frage bietet, ob den Gasen diese Eigenschaft überhaupt nicht zukommt, entschlossen wir uns, die Versuche nochmals mit möglichst starken Strömen und unter im übrigen möglichst günstigen Bedingungen zu wiederholen. Es ist uns nunmehr auch gelungen, die gesuchte Erscheinung wenigstens für den Schwefelkohlenstoffdampf zu constatiren. —

Wir wählten für die Versuche diese Substanz, weil dieselbe einerseits im flüssigen Zustand eine kräftige electromagnetische Drehung zeigt, andererseits ihr Dampf schon bei verhältnissmässig niedern Temperaturen eine beträchtliche Spannkraft besitzt.

Der zum Einschliessen und Erhitzen des Schwefelkohlenstoffs benutzte Apparat ist auf Taf. V Fig. 5 in  $\frac{1}{20}$  seiner wahren Grösse gezeichnet. Ein Eisenrohr  $aa$  ist an seinen Enden mit zwei starken, conisch ausgedrehten Messing-

ansätzen *bb* versehen; in diese können zwei, gleichfalls conische Messingstücke *cc* eingesetzt und durch je sechs starke Schrauben fest eingepresst werden. Die Einsatzstücke sind in der Längsrichtung des Rohres durchbohrt (Durchmesser der Löcher 1 cm) und auf die dem innern Theil des Rohres zugewendeten Seite sind zwei, 1 cm dicke Glasplatten *dd* gekittet, die ausserdem noch durch starke Schrauben gehalten werden. An die Einsatzstücke *c* sind je zwei Blechröhren *ee* geschraubt, und das Ganze ist von dem Blechrohr *ff* umgeben, in dessen Mitte es durch die beiden Korke *gg* gehalten wird. Die Blechröhren *e* ragen um einige Centimeter aus den Korken heraus. Durch ein Zuleitungsrohr *h* in einem der Korke kann Wasserdampf in den Zwischenraum zwischen dem Eisenrohr und dem umgebenden Blechrohr eingeleitet werden; der Dampf kann durch ein Rohr *i* im andern Kork wieder austreten. Das Eisenrohr konnte somit durch herumgeleiteten Wasserdampf in seiner ganzen Länge auf 100° erhitzt werden. Das äussere Blechrohr war umgeben mit sechs grossen Drahtrollen. —

Der Draht hat eine Dicke von 3 mm; auf jeder Rolle befinden sich circa 400 Windungen, durch die der Strom von 64 grossen Bunsen'schen Elementen gesandt werden konnte.

Für den Versuch wurde in das Eisenrohr etwas Schwefelkohlenstoff gegossen und die Luft durch den sich schon bei gewöhnlicher Temperatur bildenden Schwefelkohlenstoffdampf ausgetrieben. Dann wurden die Einsatzstücke an den Enden möglichst fest angeschraubt, das Rohr mit seinen Ansatzröhren an seine Stelle im Innern des weitem Blechrohrs und der Spiralen befestigt und Wasserdampf eingeleitet. — Nachdem das ganze Rohr die Temperatur des siedenden Wassers angenommen hatte, war jeder Beschlag von den Glasplatten, der sich beim Anheizen gezeigt hatte, verschwunden, und waren die Platten und der Schwefelkohlenstoffdampf, der sich im Rohr gebildet hatte, klar durchsichtig. Ein durch ein Nicol geradlinig po-

larisirtes Lichtbündel wurde nunmehr durch den Dampf gesandt; ein Nicol am andern Ende des Rohrs löschte das Bündel aus. — Wurde jetzt der Strom der 64 Elemente durch die Rollen geschickt, so trat eine deutliche Erhellung des Gesichtsfeldes auf. Die Erhellung wurde noch beträchtlicher, als nach Stromschluss das vordere Nicol auf dunkel gedreht, und dann mit einem Commutator der Strom umgekehrt wurde.

Die Drehung der Polarisationssebene erfolgte, wie zu erwarten war, im Sinne, in welchem der positive Strom durch die Drahtrollen ging. —

Um zu untersuchen, ob die beobachtete Drehung nicht etwa ganz oder zum Theil hervorgebracht werde durch die die Enden des Rohrs verschliessenden Glasplatten, wurde der Schwefelkohlenstoff aus dem Rohr entfernt und nun das leere Rohr mit seinen Glasplatten abermals erhitzt und beobachtet. Bei Schluss des Stromes zeigte sich in der That eine sehr schwache, von den Gläsern herrührende Drehung, deren Betrag aber wesentlich kleiner war als bei dem Versuch, in welchem sich Schwefelkohlenstoffdampf im Rohr befand. Um von dieser schwachen Drehung der Glasplatten ganz frei zu werden, wurden sodann die beiden äussersten, den Glasplatten zunächst liegenden Drahtrollen aus dem Stromkreis ausgeschaltet; die vier, vom Strom noch durchflossenen Rollen waren jetzt so weit von den Glasplatten entfernt, dass ihr Einfluss auf letztere nur noch sehr gering sein konnte. In der That ergab sich nun auch, dass das leere, durch Wasserdampf erhitzte Rohr keine Spur von Drehung erkennen liess. Als dann aber das Rohr wieder mit Schwefelkohlenstoffdampf erfüllt war, ergab sich beim Stromschluss durch die vier Rollen eine deutliche Erhellung des vorher durch Kreuzung des Nicols verdunkelten Gesichtsfeldes. Wir vermochten nicht, den Betrag der Drehung genau zu messen, wir schätzten denselben beim letzten Versuch auf etwa  $\frac{1}{2}^{\circ}$ .

Hiermit ist bewiesen, dass gesättigter Schwefelkohlenstoffdampf bei etwa  $100^{\circ}$  im magnetischen Feld die Polarisationssebene des Lichtes dreht.

Als in das Eisenrohr etwas Schwefeläther gefüllt war und erhitzt wurde, konnte beim Schliessen des Stromes keine Drehung beobachtet werden. —

Wenn freilich durch unsere Versuche bisher nur gezeigt ist, dass gesättigter Schwefelkohlenstoff elektromagnetische Drehung der Polarisationssebene zeigt, so ist nunmehr doch wohl kaum noch zu bezweifeln, dass man auch in ungesättigten Dämpfen, in Gasen, die Drehung wird nachweisen können. — Wir sind mit der Construction eines Apparates beschäftigt, der uns erlaubt, Gase bei sehr hohen Drucken im magnetischen Feld zu untersuchen, um auch für diese die Drehung nachzuweisen, und, wenn möglich, die Erscheinung messend zu verfolgen.

Es wird ein besonderes Interesse bieten zu constatiren, ob Sauerstoff die Polarisationssebene in demselben Sinne dreht wie die andern Gase.

Strassburg, October 1878.

#### Nachschrift.

Nach Veröffentlichung der vorstehenden Versuche haben wir den benutzten Apparat dadurch noch verbessert, dass wir dem Eisenrohr (*aa* in der Figur) eine Länge von 2,4 Meter gaben. Die Glasplatten *dd* waren nun so weit von den Enden der sechs Drahtrollen entfernt, dass dieselben bei Schluss eines Stromes von 70 grossen Bunsen'schen Elementen eine sichtbare Drehung nicht bewirkten. Eine Wiederholung der Versuche mit Schwefelkohlenstoffdampf gab auch jetzt eine deutliche Drehung der Polarisationssebene. —

Ebenso gelang es uns, die elektromagnetische Drehung in gasförmiger schwefliger Säure bei 100° C. und einem Druck von circa 20 Atmosphären und in Schwefelwasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur und etwa 20 Atmosphären zu beobachten.

Bei Luft bis zu 25 Atmosphären konnten wir bisher keine Drehung wahrnehmen. Wir wollen nicht unterlassen, zu bemerken, dass für die Untersuchung der Drehung in

Luft, abgesehen davon, dass man sehr hohe Drucke anwendet, sich noch der Weg bietet, die Beobachtungen anzustellen mit polarisirtem Sonnenlicht, welches mit Hülfe von Heliotropen in der Richtung des erdmagnetischen Meridians durch eine lange Strecke der Atmosphäre gesendet wird.

December 1878.

### III. *Ueber die Electrolyse des Wassers;* *von Dr. Franz Exner.*

[Aus dem LXXVII. Bd. der Sitzungsber. d. k. Acad. der Wissensch. II. Abth. Mai-Heft, Jahrg. 1878, mitgetheilt vom Hrn. Verf.<sup>1)</sup>]

Durch frühere Versuche ist nachgewiesen worden, dass ein Electrolyt nur unter gleichzeitiger chemischer Veränderung den electrischen Strom leiten kann und keine sogenannte metallische Leitung besitzt. Die scheinbaren Abweichungen hiervon sind von Helmholtz in seinen Untersuchungen über die electrolytische Convection auf die gelösten oder in den Electroden occludirten Gase zurückgeführt. Es scheint ferner erwiesen, dass zur Electrolyse der Electrolyte stets eine bestimmte electromotorische Kraft erforderlich ist, so beim Wasser die von 1,5 Daniell. Dies ergibt sich auch aus der Vergleichung der Wärmenvorgänge in der Daniell'schen Kette und bei der Wasserzersetzung; die Arbeitskraft der electromotorischen Kraft muss grösser sein, als die bei der Zersetzung des Electrolyten zu leistende Arbeit.

Die nachfolgenden Versuche werden indess zeigen, dass nicht etwa der zur Wasserzersetzung erforderliche Strom eine um 1,5 Daniell grössere electromotorische Kraft besitzen müsse, als der gleichzeitig auftretende Pola-

1) Mit Kürzungen und Zusammenziehungen; namentlich des einleitenden historischen Theils.



risationsstrom, sondern nur eine grössere (1,5 D.), als überhaupt der auftretende Polarisationsstrom, gleichviel ob der Strom von einer Hydrokette, Thermokette oder magneto-electrischen Maschine geliefert wird. In der That ist, soweit meine diesbezüglichen Versuche der Zeit reichen, bei den verschiedenen Electrolyten die electromotorische Kraft der Polarisation gegeben durch die Verbindungswärme der ausgeschiedenen Jonen.<sup>1)</sup>

Die folgenden Versuche haben zunächst nur den Zweck, zu zeigen, dass eine fortdauernde Zersetzung des Wassers stets unterhalten werden kann, sobald die electromotorische Kraft des primären Stromes nur um ein Geringes grösser ist, als die der gleichzeitig auftretenden Polarisation. Zu dem Ende waren die folgenden Einrichtungen erforderlich. Um erstlich das Eintreten der Wasserzersetzung mit thunlichster Schärfe beobachten zu können, waren die Electroden Wollaston'sche Spitzen aus feinstem Platindraht, die durch eine Lupe betrachtet wurden; ferner war es nöthig, die electromotorische Kraft des primären Stromes allmählich steigern zu können, was durch Anwendung einer 80-paarigen Noë'schen Thermosäule, deren Elemente in ganz beliebiger Zahl verwendet werden konnten, leicht erreicht wurde.

Zur Messung der electromotorischen Kräfte des primären und des Polarisationsstromes diente die bereits in diesen Annalen Bd. V p. 388 beschriebene Methode.

Die zunächst folgenden Beobachtungen beziehen sich auf Platinelectroden in Wasser; die beiden ersten sind nicht speciell zum vorliegenden Zwecke angestellt, weshalb der Moment der auftretenden sichtbaren Zersetzung jedenfalls nicht mit möglichster Schärfe beobachtet ist. In den nachstehenden Tabellen sind nebeneinander die electromotorischen Kräfte der primären und der durch sie hervorgerufenen Polarisationsströme, sowohl durch die direct

1) Vgl. auch die Literatur hierüber. Wied. Galv. (2) II. § 1123 u. ff.

Die Red.

abgelesenen Electrometerrasschläge  $A$ , als auch reducirt auf Daniell  $D = 1$  angegeben. Die letzte Columnne enthält die jeweilige Differenz  $\Delta$  der beiden electromotorischen Kräfte.

Platin in destillirtem, ausgekochttem und evacuirtem Wasser.

## I.

Primärer Strom		Polarisationsstrom		$\Delta$
$A$	$D=1$	$A$	$D=1$	
1	0,03	1	0,03	0,00
7	0,20	7	0,20	0,00
13	0,37	12,5	0,36	0,01
15	0,43	15	0,43	0,00
21	0,60	21	0,60	0,00
31,5	0,90	32	0,91	-0,01
36	1,03	36	1,03	0,00
45	1,28	45	1,28	0,00
54	1,54	53,5	1,53	0,01
68	1,94	67,5	1,90	0,04
74	2,11	70	2,00	0,11
+81	2,31	71	2,03	0,28+
89	2,54	71	2,03	0,51
108	3,09	71	2,03	1,06
141	4,03	71	2,03	2,00

## II.

Primärer Strom		Polarisationsstrom		$\Delta$
$A$	$D=1$	$A$	$D=1$	
5	0,14	5	0,14	0,00
10	0,28	10	0,28	0,00
16	0,46	16	0,46	0,00
20	0,57	20,5	0,58	-0,01
26	0,74	26	0,74	0,00
33,5	0,96	34	0,97	-0,01
40	1,14	39,5	1,13	0,01
47	1,34	48	1,37	-0,03
53	1,51	53	1,51	0,00
62	1,77	62	1,77	0,00
68	1,94	68	1,94	0,00
73	2,09	71	2,03	0,06
+80	2,29	71	2,03	0,26+
101	2,89	71,5	2,04	0,85
135	3,86	71	2,03	1,83
159	4,54	71,5	2,04	2,50

Diese Beobachtung zeigt, dass, wenn man die electromotorische Kraft des primären Stromes allmählich wachsen lässt (im vorliegenden Falle von 0,03 bis 4,03 Daniell), sich auch die des zugehörigen Polarisationsstromes steigert, und zwar so, dass sie bis zum Maximum stets gleich der des primären Stromes bleibt; hat sie das Maximum (2,03 Daniell) erreicht, so bleibt sie auf demselben constant. Eine sichtbare Ausscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff trat zuerst bei der mit + bezeichneten Beobachtung auf. Es zeigt zwar schon die zunächst vorhergehende Beobachtung ein Ueberwiegen des primären Stromes über den Polarisationsstrom; wenn trotzdem keine Zersetzung bemerkt wurde, so liegt dies, wie aus dem Nachfolgenden noch hervorgehen wird, nicht daran, dass

keine solche stattfand, sondern an der raschen Absorption der kleinen Gasbläschen im umgebenden gasfreien Wasser. Bei der mit + bezeichneten Beobachtung war die Differenz der electromotorischen Kräfte des primären und Polarisationsstromes = 0,28, resp. 0,23 Daniell; eine solche Kraft reicht demnach jedenfalls zur Zersetzung des Wassers hin. Ich will hier noch bemerken, dass bei diesen Versuchen stets darauf geachtet wurde, dass an beiden Electroden Gase auftraten, denn das Auftreten von Wasserstoff oder Sauerstoff allein könnte auch durch electrolytische Convection, wenigstens in gewissen Fällen, bewirkt werden.

Der Moment der eintretenden Electrolyse ist hier wieder mit + bezeichnet. Die electromotorische Kraft des in diesem Momente thatsächlich circulirenden Stromes war 0,26 Daniell.

In den beiden vorstehenden Versuchen wurde destillirtes Wasser zur Zersetzung gebracht; der ausserordentlich grosse Widerstand desselben gestattet natürlich eine nur sehr geringe Gasentwicklung an den Electroden, und diesem Umstande ist es auch zuzuschreiben, dass dieselbe in beiden Fällen erst merklich später beobachtet wurde, als das Electrometer eine Differenz in der electromotorischen Kraft des primären und secundären Stromes anzuzeigen beginnt. Dass dem in der That so sei, davon überzeugt man sich, wenn man dem destillirten Wasser ein Paar Tropfen Schwefelsäure zusetzt und dadurch dessen Leitungsvermögen bedeutend erhöht. Die nachfolgende Beobachtung giebt hierfür ein Beispiel.

Dasselbe Voltameter mit einer Spur von  $H_2SO_4$ .

### III.

Primärer Strom		Polarisationsstrom		Δ	Primärer Strom		Polarisationsstrom		Δ
A	D.=1	A	D.=1		A	D.=1	A	D.=1	
16	0,46	16	0,46	0,00	59	1,89	59	1,89	0,00
25	0,71	25	0,71	0,00	+66	1,89	63	1,80	0,09+
38	1,09	38	1,09	0,00	70	2,00	63	1,80	0,20
56	1,60	55,5	1,59	0,01	133	3,80	63	1,80	2,00

Infolge der grössern Stromintensität und der dadurch bedingten reichlicheren Ausscheidung der Gase zeigt diese Beobachtung eine grössere Schärfe, und tritt nach ihr die Zersetzung des Wassers schon bei einer electromotorischen Kraft = 0,09 Daniell mit Deutlichkeit auf. Es wäre leicht, diesen Werth durch passende Beobachtungen in der Nähe des fraglichen Punktes noch weiter herabzudrücken.

Man kann die Grösse der Polarisation auch ganz ohne Messapparat durch passende Combination von Daniell'schen Elementen mit Voltametern mit ziemlicher Genauigkeit bestimmen, wie dies aus der nachfolgenden Beobachtungstabelle hervorgeht. Die Voltameter waren mit angesäuertem Wasser gefüllt, die Electroden Platindrähte.

Anzahl d. Daniell'schen Elemente	Anzahl der Voltameter	Resultat	Electrom. Kraft der Polarisation in 1 Voltameter
1	1	keine Zersetzung	> 1 D
2	1	Zersetzung	< 2 D
3	2	keine Zersetzung	> 1,5 D
5	3	Zersetzung	< 1,67 D

Daraus ergibt sich schon, dass die Polarisation von Platindrähten zwischen 1,5 und 1,67 Daniell liegen muss, wenigstens unter den gegebenen Versuchsbedingungen. Verwendet man als Electroden nicht Drähte, sondern Platinbleche, so erhält man schon mit drei Elementen und zwei eingeschalteten Voltametern eine eben merkliche Zersetzung; es muss also in diesem Falle die Polarisation etwas geringer als 1,5 Daniell sein. Weshalb diese Grösse unter verschiedenen Bedingungen auch bei denselben Stoffen sehr merklich variiren kann, habe ich an anderem Orte gezeigt.

Einen andern Versuch will ich hier noch erwähnen, der demonstriert, wie sehr man in Fällen, wo es sich um Stromverzweigung zwischen Leitern erster und zweiter Ordnung handelt, auf die eintretende Polarisation Rücksicht nehmen muss.

Lässt man den Strom zweier Daniell'schen Elemente durch Platinelectroden in zwei voneinander getrennte, mit angesäuertem Wasser gefüllte Gefässe eintreten und verbindet diese dann miteinander durch einen Platinbügel, so nimmt man keine Gasentwicklung an den Electroden wahr; eine solche kann auch nach der vorstehenden Tabelle nicht eintreten, da man jetzt nicht weiter hat, als zwei Elemente mit zwei Voltametern. Ebenso wenig tritt Electrolyse auf, wenn man neben dem einen Platinbügel noch einen zweiten zur Verbindung der Flüssigkeiten nimmt; ersetzt man aber den letztern durch einen an und für sich viel schlechter leitenden Wasserbügel — etwa einen mit Wasser getränkten Papierstreifen — so kann man sofort an beiden Electroden sich reichlich Gas entwickeln sehen, nicht aber an den beiden Enden des Bügels, durch welchen gar kein Strom circulirt. Um also von einem Gefässe in das andere zu gelangen, geht der ganze Strom durch den Wasserbügel und gar nicht durch den daneben liegenden, viel besser leitenden Platinbügel, wovon man sich auch galvanometrisch sehr leicht überzeugen kann. Man braucht nur ein Galvanometer in den ungetheilten Kreis und ein zweites in die Leitung des Platinbügels selbst einzuschalten, so wird man finden, dass zwar das erstere einen sehr starken, das zweite dagegen gar keinen Strom anzeigt. Der ganze Strom muss demnach durch den Wasserbügel gehen, dem gegenüber sich der Platinbügel wie ein Leiter von unendlich grossem Widerstande verhält.

Dieser Versuch ist mit dem Versuche Poggendorff's identisch, dass aus einem von Wasser umgebenen Drahte eine Abzweigung des Stromes in die Flüssigkeit nicht bemerkbar ist; und die Vermuthung Wiedemann's<sup>1)</sup>, dass das abnorme Resultat Poggendorff's auf Polarisation zurückzuführen sei, wird durch das Vorstehende vollkommen bestätigt.

1) Galv. I. p. 169. 1872.

Ich gehe jetzt zu der Frage nach dem Einflusse über, den die chemische Natur der Electroden auf den Process der Electrolyse hat.

Schon lange ist es bekannt, dass die Electrolyse des Wassers viel leichter, d. h. mit geringern electromotorischen Kräften gelingt, wenn man die Electroden nicht aus Platin, sondern aus irgend einem oxydirbaren Metalle verfertigt. Dass dem so sei, davon kann man sich leicht überzeugen, indem man den Strom eines Daniell'schen Elementes mittelst Electroden aus Kupfer durch angesäuertes Wasser leitet; es tritt sofort eine lebhafte Wasserstoffentwicklung ein, während der electrolytisch abgeschiedene Sauerstoff zur Oxydation des Kupfers verbraucht wird.

Während im Daniell 1 Aequivalent Zink verbrannt wird, werden im ganzen circa 23,000 Calorien verfügbar; der im Voltameter in derselben Zeit sich abspielende Process besteht aus zwei Theilen, erstens der Trennung eines Aequivalentes Wasserstoff von Sauerstoff, wobei etwa 34 000 Calorien verbraucht, und zweitens der Oxydation eines Aequivalentes Kupfer durch den ausgeschiedenen Sauerstoff, wodurch etwa 30 000 Calorien erzeugt werden. In Summa beläuft sich demnach die an das Voltameter abzugebende Wärmemenge auf 4000 Calorien, ein Betrag, der selbst von einer viel geringern Stromquelle als ein Daniell'sches Element ist, noch geliefert werden könnte.

Gegenwärtig pflegt man die in Rede stehende Erscheinung allgemein so zu erklären, dass man sagt, an oxydirbaren Electroden sei die Gegenkraft der Polarisation eine geringere, als an Platin, und deshalb gelinge die Electrolyse mit erstern leichter. Die Thatsache, dass die Polarisation an oxydirbaren Metallen kleiner, ist allerdings richtig, allein nicht deshalb gelingt die Zersetzung leichter, sondern umgekehrt, weil die Zersetzung zwischen oxydirbaren Electroden leichter, d. h. mit geringerem Arbeitsverluste verbunden ist, eben deshalb ist die Polarisation an ihnen kleiner.

Ich habe schon früher erwähnt, dass die electromo-

torische Kraft der Polarisation als durch den Arbeitswerth gegeben zu betrachten ist, der während der Electrolyse — die Prozesse stets auf 1 Aequivalent bezogen — in das Voltameter gesteckt wurde, und der bei Wiedervereinigung der ausgeschiedenen Ionen eben als Polarisationsstrom wieder zu Tage tritt. In dem vorliegenden Falle zum Beispiel beträgt derselbe in runder Summe 4000 Calorien, im Falle von Platinelectroden aber 34 000 Calorien, d. h. bei Herstellung des ursprünglichen Zustandes im Voltameter durch Wiedervereinigung der Ionen werden in ersterm Falle 4000, in letzterm 34 000 Calorien gewonnen, und deshalb müssen die electromotorischen Kräfte der Polarisation sich in diesen beiden Fällen etwa wie 4:34 verhalten.

Die nachfolgenden Beobachtungen sind nach derselben electrometrischen Methode gewonnen, wie die schon früher mitgetheilten, mit dem einzigen Unterschiede, dass hier an Stelle der Noë'schen Thermosäule eine Kette, bestehend aus zwei Daniell's, verwendet wurde. Um von dieser Kette Ströme beliebiger electromotorischer Kraft zur Zersetzungsquelle und zum Electrometer abzweigen zu können, war es nöthig, die beiden Apparate, resp. die Wippe, die ihre Verbindung mit der Säule herstellte, in eine Nebenschliessung zu setzen, deren Brücke aus einem Siemens'schen Stöpselrheostaten bestand; je nach Vermehrung oder Verminderung des Widerstandes in demselben war es möglich, Ströme von beliebiger electromotorischer Kraft schnell und bequem zu verwenden.

Es folgt zunächst eine Beobachtung an Kupferelectroden in verdünnter Schwefelsäure; der Wasserstoffpol war eine Wollaston'sche Spitze, um das Auftreten des Gases möglichst sicher beobachten zu können, der Sauerstoffpol eine Spirale aus dem gleichen Kupferdraht. Letztere Form ist vortheilhaft, um dem sich bildenden schwefelsauren Kupferoxyd eine möglichst rasche Lösung zu ermöglichen.<sup>1)</sup>

1) Wenn es sich bei derartigen Versuchen etwa um die absolute Grösse der Polarisation handelt, so muss man sehr auf die Vorgänge



## Kupfer in verdünnter Schwefelsäure.

## IV.

Primärer Strom		Polarisationsstrom		$\Delta$	Primärer Strom		Polarisationsstrom		$\Delta$
$A$	$D.=1$	$A$	$D.=1$		$A$	$D.=1$	$A$	$D.=1$	
10	0,26	10	0,26	0,00	17	0,49	17	0,49	0,00
14	0,40	14	0,40	0,00	+19	0,54	18	0,51	0,03+
15	0,43	15	0,43	0,00	20	0,57	18	0,51	0,06
16	0,46	16	0,46	0,00	23	0,66	18	0,51	0,15

Bei der mit + bezeichneten Beobachtung war die Wasserstoffabscheidung bereits deutlich sichtbar; eine electromotorische Kraft von 0,03 Daniell ist demnach zur Wasserzersetzung ausreichend. Gleichzeitig ersieht man, dass das Maximum der Polarisation unter Anwendung von Kupferelektroden (von der oben angegebenen Form) auf ungefähr ein halbes Daniell herabsinkt.

## Eisen in verdünnter Schwefelsäure.

Die Wasserstoffelectrode ist wieder eine Wollaston'sche Spitze, die Sauerstoffelectrode eine Spirale aus gleichem Drahte.

## V.

Primärer Strom		Polarisationsstrom		$\Delta$
$A$	$D.=1$	$A$	$D.=1$	
2	0,06	1,5	0,04	0,02
+3	0,08	1,5	0,04	0,04+
10	0,26	1,5	0,04	0,22

Hier ist die Polarisation überhaupt so gering, dass das Maximum schon von Anfang an erreicht war, bei einer resultirenden electromotorischen Kraft von 0,04 Daniell war die Zersetzung bereits sichtbar.

Bei einem Versuch mit Quecksilberelektroden war das Quecksilber des einen Poles nach Art des Lippmann'schen

am Sauerstoffpole achten; ist derselbe einmal mit Oxyd bedeckt, so treten infolge des jetzt frei werdenden Sauerstoffes ganz neue Erscheinungen auf.

Capillarelectrometers in eine Capillare gebracht, deren übriger Raum mit der Flüssigkeit des Voltameters gefüllt war und communicirte. Die Sauerstoffelectrode bildete eine den Boden des Voltameters bedeckende Quecksilbermasse, in die der Strom mittelst eines den Gefässboden durchsetzenden Platindrahtes eintrat. An diesem Apparat waren die bekannten Bewegungserscheinungen beim Durchgange des Stromes deutlich zu beobachten.

Quecksilber in verdünnter Schwefelsäure.

# VI.

Primärer Strom		Polarisationsstrom		$\Delta$	Primärer Strom		Polarisationsstrom		$\Delta$
$A$	$D.=1$	$A$	$D.=1$		$A$	$D.=1$	$A$	$D.=1$	
9	0,26	9	0,26	0,00	+42	1,20	41	1,17	0,03+
18	0,51	18	0,51	0,00	45	1,29	41	1,17	0,12
27	0,77	27	0,77	0,00	69	1,97	41	1,17	0,80
37	1,06	37	1,06	0,00					

Auch hier genügt eine electromotorische Kraft von 0,03 Daniell zur dauernden Zersetzung des Wassers.

Aus den sechs mitgetheilten Beobachtungsreihen geht demnach hervor, dass; unabhängig von der Natur der Electroden, zur Wasserzersetzung eine Kraft hinreicht, für die man etwa 0,03 Daniell als obere Grenze ansehen kann. Es würde gewiss nicht schwer sein, durch passende Versuchsanordnung diese Grenze noch herabzudrücken. Dass übrigens die hier gefundene Grenze nicht aus der Natur des electrolytischen Processes, sondern lediglich aus der Unvollkommenheit der Beobachtung entspringt, geht schon aus andern Thatsachen hervor. Es ist bekannt, dass es kaum gelingt, den Strom der allerschwächsten Quelle durch einen Electrolyten und ein sehr empfindliches Galvanometer zu schliessen, ohne dass letzteres die Anwesenheit einer Electricitätsbewegung anzeigt. Ob dieselbe nun im Electrolyten unter wirklicher Ausscheidung der Ionen oder durch electrolytische Convection vor

sich geht, ist vollkommen gleichgültig; unter allen Umständen werden im Innern der Flüssigkeit Zersetzungen vor sich gehen müssen, und diese werden, wie die Erfahrung lehrt, schon durch die allergeringsten electromotorischen Kräfte bewirkt.

Ich will versuchen, dies an dem speciellen Beispiele der electrolytischen Convection klar zu machen. Die Erscheinung, welche Helmholtz mit diesem Namen belegte, wurde, wie ich eingangs erwähnte, schon von Grove u. A. beobachtet; sie manifestirt sich in dem Factum, dass ein electrischer Strom einen Electrolyten passiren kann, ohne denselben endgültig zu zersetzen. Das ist z. B. der Fall, wenn man den Strom eines Daniell'schen Elementes mittelst Platinelectroden in Wasser leitet; die schon oben gegebenen Auseinandersetzungen zeigen, dass unter solchen Umständen eine Electrolyse des Wassers nicht auftreten könnte ohne gleichzeitige Verletzung des Faraday'schen Gesetzes. Dessen ungeachtet zeigt ein in die Leitung geschaltetes, empfindliches Galvanometer in den meisten Fällen einen Strom an, der das Wasser durchsetzt, ohne in demselben Spuren einer Electrolyse zu verrathen. Versuche haben gezeigt, dass dieser, eben durch electrolytische Convection im Wasser unterhaltene Strom immer auftritt, sobald das Wasser entweder Sauerstoff oder Wasserstoff gelöst enthält.

Die Erklärung, welche Helmholtz von dieser Erscheinung gibt, ist kurz die folgende. Gesetzt, das Wasser enthalte Sauerstoff gelöst, sodass also beide Platinelectroden mit einem gewissen Vorrathe dieses Gases umgeben sind; wird nun durch den Strom an der einen Electrode Wasserstoff, an der andern Sauerstoff ausgeschieden, so vereinigt sich ersterer mit dem Sauerstoff, der im umgebenden Wasser gelöst ist, zu Wasser, während letzterer den Sauerstoffvorrath der Flüssigkeit in der Nähe seiner Electrode vermehrt. Während also z. B. ein Molecül Wasser zersetzt wird, vereinigen sich die an der H-Electrode ausgeschiedenen beiden Wasserstoffatome mit einem

gelösten Sauerstoffatom zu einem Molecül Wasser, an der O-Electrode wird dagegen ein Sauerstoffatom frei. Das schliessliche Resultat ist also, dass an der H-Electrode Sauerstoff verschwindet, dagegen ebenso viel an der O-Electrode auftritt. Die Masse des Wassers aber bleibt unverändert, und die ganze zu leistende Arbeit beschränkt sich auf den Transport einer gewissen Menge Sauerstoffes von einer Electrode zur andern, eine Arbeit, die von einem Daniell sehr wohl geleistet werden kann. Ebenso würde sich die Sache natürlich gestalten, wenn das Wasser nicht Sauerstoff, sondern Wasserstoff gelöst enthielte, oder wenn überhaupt in irgend einem Electrolyten sich dessen Ionen frei befinden.

Wenn die Erklärung von Helmholtz über die Electrolyse des mit Sauerstoff oder Wasserstoff beladenen Wassers die Gründe, warum ein Daniell Wasser zwischen Platinelectroden nicht zersetzen kann, unzweifelhaft richtig angibt, so geht daraus aber nicht hervor, warum der Strom einer Thermosäule von der electromotorischen Kraft eines Daniell diesen Effect gleichfalls nicht hervorzubringen vermag.

Ich glaube, dass man den ganzen Process folgendermassen auffassen muss. Gesetzt, die Platinelectroden befänden sich in reinem, gasfreiem Wasser, so wird ein Theil der electrolytisch ausgeschiedenen Gase sich in der Flüssigkeit wieder zu Wasser verbinden (eine Annahme, die wesentlich auf der Clausius'schen Hypothese von der Constitution der Flüssigkeiten fusst). Ich behaupte nun und werde die numerischen Beweise hierfür in einer folgenden Abhandlung erbringen, dass die electromotorische Kraft des Polarisationsstromes durch die Verbindungswärme dieser Ionen gegeben sei, und dass somit selbstverständlich der Polarisationsstrom nur diesen chemischen Vereinigungen seine Entstehung verdankt, genau so, wie im galvanischen Elemente der Verbrennung des Zinks oder einem je nach der Construction desselben analogen Prozesse. Dabei spielen die Metalle der Electroden, insolange sie nicht

selbst Anlass zu chemischen Vorgängen geben, lediglich die Rolle eines Leiters der Electricität, wie jeder andere Theil der metallischen Schliessung. Diese Anschauung läuft allerdings der gewöhnlich angenommenen von einer electromotorischen Erregung der Metalle durch die Berührung mit Gasen geradezu entgegen, allein ich glaube, dass es nur von Vortheil sein kann, an die Stelle leerer Worte eine bestimmte Vorstellung zu setzen.

Wenden wir diese Anschauung auf den obigen Fall der Electrolyse reinen Wassers zwischen Platinelectroden an, so muss die Polarisirung, wie schon früher gezeigt wurde, ungefähr 1,5 Daniell betragen, wie dies auch thatsächlich zutrifft, und deshalb ist eben eine grössere electromotorische Kraft der primären Kette zur effectiven Electrolyse erforderlich. Enthält das Wasser aber freien Sauerstoff gelöst, so gestaltet sich die Sache ganz anders. Der entwickelte Wasserstoff verbindet sich in der Flüssigkeit mit dem gelösten Sauerstoff zu Wasser, und der electrolytisch abgeschiedene Sauerstoff findet nun keinen Wasserstoff verfügbar, mit dem er sich unter Entwicklung eines Polarisationsstromes vereinigen könnte. (Die ganze, in der Flüssigkeit gelöste Sauerstoffmenge bleibt unverändert und erleidet nur eine andere räumliche Vertheilung.) Es entfällt somit jeder Grund zur Bildung eines Polarisationsstromes, und in der That verhalten sich zwei mit Sauerstoff oder Wasserstoff geladene Platinplatten in Wasser wie vollkommen unpolarisirbare Electroden.

Dieser Vorgang hat übrigens eine viel allgemeinere Verbreitung, als man ihm auf den ersten Blick zuschreiben möchte, denn alle sogenannten unpolarisirbaren Electroden haben diese Eigenschaft aus demselben Grunde. Wenn wir z. B. Zinkvitriollösung zwischen Zinkelectroden zersetzen, so sind die letztern nur aus dem Grunde unpolarisierbar, weil den ausgeschiedenen Jonen in Folge der eintretenden secundären Processe nicht Gelegenheit zur Wiedervereinigung gegeben wird, genau so wie dies bei der electrolytischen Convection der Fall ist. Danach

müssen sich selbstverständlich alle Metalle in ihren respectiven Salzlösungen als unpolarisierbar erweisen, was auch insolange der Fall ist, als nicht andere, secundäre Processe als die in Rede stehenden dabei ins Spiel kommen.

Aus dieser Betrachtung, im Zusammenhange mit der Thatsache, dass die geringste electromotorische Kraft genügt, um zwischen unpolarisierbaren Electroden (oder durch electrolytische Convection) einen Strom zu unterhalten und zwar in den allerverschiedensten Electrolyten, geht demnach hervor, dass zur Trennung der Theilmoleküle voneinander auch die allergeringste electromotorische Kraft genügen muss.

Ich glaube, das Vorstehende berechtigt demnach zum Ausspruche des Satzes: Wird ein Theil eines geschlossenen Kreises durch einen Electrolyten gebildet, so wird derselbe zersetzt, sobald im Kreise überhaupt eine electromotorische Kraft thätig ist.

Inbezug auf zwei Punkte jedoch ist dieser Satz cum grano salis zu nehmen. Erstlich ist der Durchgang des electrischen Stromes zwischen unpolarisierbaren Electroden auch nur bis zu gewissen Grenzen der electromotorischen Kraft herab der Beobachtung zugänglich, Grenzen, die von der Empfindlichkeit des benutzten Galvanometers abhängen, und es wäre darum immerhin möglich, dass unterhalb dieser sich ein Electrolyt nicht bei allen electromotorischen Kräften wie ein Leiter verhielte, eine Annahme, die jedoch wenig für und viel gegen sich hat, vor allem das, dass sie mit der Clausius'schen Hypothese in Widerspruch tritt, einer Hypothese, die durch alle andern Erscheinungen auf diesem Gebiete zur Evidenz gebracht wird.

Der zweite Umstand, auf den Rücksicht zu nehmen wäre, ist der, dass bei der Leitung des Stromes zwischen unpolarisierbaren Electroden stets eine gewisse Menge Theilmoleküle von einer Electrode zur andern überführt wird. Diese Ueberführung ist aber nothwendig mit einer Arbeitsleistung verbunden in Folge der Reibungswiderstände im Innern der Flüssigkeit, und insofern ist

zur dauernden Electrolyse jedenfalls eine electromotorische Kraft von bestimmter endlicher Grösse erforderlich, z. B. bei verschiedenen Electrolyten verschieden je nach ihrer physikalischen Constitution. Dabei ist aber andererseits nicht zu übersehen, dass diese electromotorische Kraft nicht eigentlich zur Zersetzung selbst, sondern zu einer mit derselben verknüpften, zwar nothwendigen, aber secundären Arbeitsleistung verwendet wird.

Mag man nun den oben ausgesprochenen Satz unbedingt gelten lassen oder nicht, soviel geht aus dem bisher Mitgetheilten jedenfalls hervor, dass die Clausius'sche Hypothese über die Constitution der Flüssigkeiten der Theorie der Electrolyse sehr wesentliche Dienste thut und mit den bekannten Thatsachen nicht nur nicht im Widerspruche steht, sondern durch dieselben auf das Entschiedenste bestätigt wird. Unter allen Umständen aber ist es an der Zeit, die jetzt noch fast ausschliesslich citirte Grotthuss'sche Theorie der Electrolyse endgültig fallen zu lassen; denn seit wir durch die Kenntniss der die chemischen Verbindungen und Trennungen begleitenden Wärmeprocesses einen klarern Einblick in das Wesen dieser Vorgänge erlangt haben, erscheinen die von der Grotthuss'schen Theorie geforderten, von Molecül zu Molecül fortschreitenden Zersetzungen und Wiedervereinigungen als eine absurde Vorstellung.

Bei Besprechung der Electrolyse zwischen oxydirbaren Electroden wurde schon oben die Ansicht ausgesprochen, dass man es hier mit einer directen Addition chemischer und electricer Kräfte zu thun habe. Ich will nun noch einen Versuch anführen, der diese Ansicht zu belegen im Stande ist.

Ich construirte mir ein Wasservoltameter, dessen Electroden aus galvanoplastisch niedergeschlagenem Kupfer bestanden, und ein kleines Daniell'sches Element solcher Construction, dass man die am Kupferblech während eines Versuches niedergeschlagene Menge Kupfer durch Wägung leicht bestimmen konnte. Dies hatte den Zweck, die vom



Elemente gelieferte Wärmemenge in Calorien ausdrücken zu können. Es wurde nun das Element durch das Voltameter geschlossen und der sich entwickelnde Wasserstoff in einem calibrierten Rohre aufgefangen. Sobald dieser in demselben bis zu einer gewissen Marke stand, wurde der Strom unterbrochen, das Element auseinander genommen und das Kupfer gewogen. Dabei ergab sich das Folgende: Die entwickelte Menge Wasserstoff betrug, auf 0° und 760 mm Druck reducirt, 33,03 cc = 2,94 mg. Die Gewichtszunahme des Kupfers betrug 95,0 mg. Der Versuch dauerte 45 Minuten.

Diese Zahlen zeigen schon, dass die Electrolyse nach dem Faraday'schen Gesetze erfolgte. Denn der im Voltameter zur Oxydation der Kupferelectrode verwendete Sauerstoff muss offenbar äquivalent sein dem frei gewordenen Wasserstoff; dieser betrug 2,94 mg, also war der abgeschiedene Sauerstoff = 23,52 mg. Um den ganzen Process übersehen zu können, sind noch die folgenden Zahlenangaben nothwendig:

1. Es verbindet sich 1 mg O mit 3,963 mg Cu; 2. es ist 1 mg Cu äquivalent 1,04 mg Zn; 3. für den Verbrauch von 1 mg Zn werden im Daniell'schen Elemente im ganzen 0,709 Calorien verfügbar oder 4. für 1 mg im Elemente reducirten Kupfers werden frei 0,737 Calorien; 5. die Verbrennungswärme von 1 mg Cu = 0,934 Calorien; 6. die Verbrennungswärme von 1 mg H = 34,46 Calorien.

Daraus folgt zunächst, dass die im Voltameter entwickelten 23,52 mg Sauerstoff sich mit 93,3 mg Kupfer verbunden haben; die während derselben Zeit im Elemente ausgeschiedene Kupfermenge wurde aber zu 95 mg bestimmt. Diese Zahlen stimmen soweit überein, als man es bei einer einmaligen Beobachtung nur erwarten kann und beweisen, dass die stattgehabte Zersetzung nach dem Faraday'schen Gesetze erfolgte.

Die von dem Elemente selbst während des Versuchs gelieferte Arbeit lässt sich aus den vorstehenden Zahlen

leicht berechnen. Die ausgeschiedene Kupfermenge betrug 95 mg und dem entspricht eine Lieferung von 70,0 Calorien seitens des Elementes. Allein dieser Arbeitsvorrath würde nicht genügen, die wirklich stattgehabte Zersetzung hervorzubringen, denn 70,0 Calorien reichen nur hin, 2,03 mg Wasserstoff aus ihrer Verbindung mit Sauerstoff zu treiben, die Electrolyse ergab aber die viel grössere Menge von 2,94 mg. Der Rest der zu dieser Electrolyse noch nöthigen Arbeit wird eben von der Verbrennungswärme der Kupferelectrode im Voltameter genommen. (Selbstverständlich gelingt die Electrolyse ebenso gut, wenn im Voltameter nur die O-Electrode aus Kupfer, die H-Electrode dagegen aus Platin ist.)

Dabei tritt die interessante Thatsache zu Tage, dass nicht diese ganze Wärmemenge zur Electrolyse verwendet wird, sondern es wird aus ihr eben nur soviel zu diesem Zwecke entlehnt, als nöthig ist, um eine dem Faraday'schen Gesetze gehorchende Zersetzung des Wassers zu unterhalten.

Das geht aus den vorstehenden Zahlen deutlich hervor; denn das Element lieferte 70,0 Calorien; die Oxydation der Kupferelectrode in derselben Zeit aber 87,2 Calorien; im ganzen wären also verfügbar 157,2 Calorien. Diese Wärmemenge würde hinreichen, um 4,55 mg Wasserstoff zu entwickeln, allein die Beobachtung ergab nur 2,94 mg, was offenbar das Aequivalent des chemischen Processes im Elemente ist, denn der in demselben niedergeschlagenen Kupfermenge von 95,0 mg würde nach dem Faraday'schen Gesetze eine Wasserstoffentwicklung von 2,99 mg entsprechen, was mit der Beobachtung in genügender Uebereinstimmung steht.

Ich glaube, dass dieser Versuch demnach zeigt, dass die chemischen und electrischen Kräfte, die beide danach streben, den Sauerstoff aus seiner Verbindung mit Wasserstoff zu treiben, gegebenen Falles sich einfach summiren.

Es wurde in der vorliegenden Arbeit eine Reihe von Fragen berührt, deren Loos es in der Regel ist, mit Still-

schweigen übergangen zu werden, und die dessen ungeachtet, wenn es sich um eine Theorie der Electrolyse handelt, von geradezu fundamentaler Bedeutung sind; dieselben einer Lösung näher zu bringen, war der Zweck dieser Abhandlung.

Phys. Cabinet d. Univ. Wien.

#### IV. Ueber die Natur der galvanischen Polarisation; von Dr. Franz Exner.<sup>1)</sup>

(Aus dem LXXVIII. Bd. der Sitzungsber. der k. Acad. der Wissensch. II. Abth. Juli-Heft. Jahrg. 1878, mitgetheilt vom Hrn. Verf.).

In der vorangehenden Publikation „Ueber die Electrolyse des Wassers“ habe ich den experimentellen Nachweis des Satzes geliefert, dass ein Electrolyt, der einen Theil eines geschlossenen Kreises bildet, zersetzt wird, sobald in dem Kreise eine wenn auch noch so geringe electromotorische Kraft thätig ist; selbstverständlich kann dieser Satz nur bis zu jenen untern Grenzen der electromotorischen Kraft ausgedehnt werden, bis zu denen wir im Experimente messend gelangen können. In derselben Publication wurde auch gezeigt, dass ein sogenanntes Maximum der Polarisation in dem Sinne, in dem man gewöhnlich von ihm spricht, nicht existirt, dass vielmehr für jeden Electrolyten die electromotorische Kraft der Polarisation eine constante ist, vorausgesetzt, dass der electrolysirende Strom genügt, um eine bleibende Zersetzung des Electrolyten zu bewirken. Ist die letztere Bedingung nicht erfüllt, so tritt zwar ebenfalls Polarisation auf, die diesbezüglichen Versuche haben aber dargethan, dass dann die electromotorische Kraft derselben keineswegs constant, sondern jederzeit gleich ist der des primären Stromes.

1) Mit Kürzungen und Zusammenziehungen.  
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. VI,

Erst wenn letztere einen gewissen Werth überschreitet, bleibt von diesem an die Polarisation plötzlich constant, und dieser Werth ist es zugleich, der zur definitiven Zersetzung des Electrolyten genügt. In diesem Sinne also könnte man wohl von einem Maximum der Polarisation sprechen; wenn man bei der Electrolyse des Wassers auch nach Eintritt der Zersetzung noch eine bedeutend anwachsende Polarisation findet, so hat dies eben seinen Grund in dem Eintritte ganz bestimmter secundärer chemischer Veränderungen des Wassers, wie aus dem nachfolgenden noch weiter hervorgehen wird, sodass man nicht mehr mit demselben Electrolyten arbeitet wie anfangs, sondern mit einem seiner Natur nach bis zu einem gewissen Punkte stetig variirenden; hat diese Variation ihr Ende erreicht, so wird die Polarisation constant und dieser Werth ist es, der gewöhnlich als das Maximum derselben bezeichnet wird, thatsächlich aber einem ganz andern Körper als dem Wasser angehört.

Auch noch ein anderer Punkt, dessen Erörterung den Gegenstand der vorliegenden Publication bilden soll, wurde bereits in der oben erwähnten Abhandlung berührt. Es weisen die Versuche betreffend der Electrolyse des Wassers zwischen oxydirbaren Electroden auf eine ganz bestimmte Vorstellung von der Natur der Polarisation hin, einer Vorstellung, die von der sonst üblichen wesentlich verschieden ist. Soweit mir die diesen Gegenstand betreffende Literatur bekannt ist, scheint man gegenwärtig allgemein anzunehmen, dass die an den Electroden ausgeschiedenen Bestandtheile der Flüssigkeit durch die Berührung mit dem Metalle, das die Electroden bildet, Electricität entwickeln und so durch den Contact die Sitze einer electromotorischen Kraft werden, wie dies bei der Berührung heterogener Metalle der Fall ist. Die Ansicht dagegen, deren Richtigkeit im folgenden erhärtet werden soll, besagt, dass bei Erzeugung der electromotorischen Kraft der Polarisation der Contact zwischen dem Metalle und den ausgeschiedenen Jonen vollkommen unwesentlich und der

ganze Werth der erzeugten Polarisation einzig und allein der im Electrolyten selbst vor sich gehenden Wiedervereinigung der ausgeschiedenen Jonen zuzuschreiben sei.

Der Unterschied beider Hypothesen ist klar: was nach der ersten die Folge des Polarisationsstromes, nämlich die Wiedervereinigung der Jonen, ist nach der zweiten dessen Ursache.

Denn eine solche Wiedervereinigung muss auch die erste Hypothese annehmen, sonst wäre für den Arbeitswerth des Polarisationsstromes kein Aequivalent gegeben. In dem concreten Falle der Electrolyse des Wassers zwischen Platinelectroden z. B. waren durch den primären Strom an diesen Wasserstoff und Sauerstoff ausgeschieden; die Berührung dieser Gase mit Platin allein könnte noch nie einen dauernden Strom erzeugen, man muss sich also mit der Vorstellung behelfen, dass der momentan entstehende Strom das Wasser zersetzt, an der Sauerstoff-electrode Wasserstoff abscheidet und an der Wasserstoff-electrode Sauerstoff, und dass diese Gasgemische sich beiderseits zu Wasser verbinden; dann erhält man allerdings für je ein zersetztes Wassermolecül zwei gebildete, es wird also Arbeit geliefert, und diese unterhält den Strom so lange, als der ursprüngliche Gasvorrath an den Electroden reicht.

Diese Vorstellungsweise, die zugleich der Helmholtz'schen Erklärung der electrolytischen Convection zu Grunde liegt, ist ebenso unlogisch als unnöthig; nach der hier gegebenen Ansicht von der Natur der Polarisation fände im Electrolyten eine ganz directe Wiedervereinigung der primär ausgeschiedenen Gase statt, gemäss der Clausius'schen Theorie von der Constitution der Flüssigkeiten, und der durch diese rein chemische Wiedervereinigung gewonnene Arbeitswerth tritt als Polarisationsstrom zu Tage, wobei die Electroden keine andere Rolle als die der Electricitätsleiter, wie jeder andere Theil des Schliessungskreises spielen; darnach bestände auch, was die Art der Entstehung anlangt, zwischen einem Polarisationsstrome

und dem irgend einer Hydrokette gar kein Unterschied, in beiden Fällen ist die chemische Reaction die Quelle desselben, und in beiden Fällen liefert der Wärmewerth dieser Reaction ein Maass der erzeugten electromotorischen Kraft.

Was das Experiment anlangt, so unterscheiden sich die beiden Hypothesen auch noch in einer andern Weise. Der erstern zufolge könnte man offenbar von der Polarisation eines bestimmten Metalles in einer bestimmten Gasart (oder Flüssigkeit) als von einer constanten reden — und dass man dieses allgemein thut, beweist, dass man ebenso allgemein dieser Theorie huldigt — ja man kann sogar in einer Zersetzungszelle nur die eine Electrode als thätig, die andere dagegen als electromotorisch indifferent betrachten — z. B. wenn der ausgeschiedene Sauerstoff durch Oxydation der Electrode beseitigt wird, eine beliebige Manipulation um die Polarisation durch Wasserstoff allein zu erhalten. — Diese Vorstellungen sind nach der ersten Theorie gerechtfertigt, nach der zweiten aber absurd, da dieser zufolge einzig und allein die chemischen Processe im Electrolyten massgebend, somit nothwendig die beiderseits eintretenden Reactionen an der Entwicklung des Polarisationsstromes theilhaftig sind. Ebenso muss es vollkommen gleichgültig sein, an was für einem Metalle sich die Ionen entwickeln, so lange letztere auf ersteres nicht chemisch wirken, und dass dem so sei, werden die Beobachtungen zeigen.

Zur ausführlicheren Prüfung der vorliegenden Hypothese schien es mir der passendste Weg, die electromotorischen Kräfte der Polarisation in Electrolyten zu messen, deren Electrolyse in Bezug auf die stattfindenden Reactionen vollkommen bekannt ist. Da man weiss, dass die electromotorische Kraft irgend eines Hydroelementes gemessen wird durch den Wärmewerth der im Elemente sich abspielenden chemischen Processe, bezogen auf je ein Aequivalent, so muss nach dem früher Gesagten auch die electromotorische Kraft der Polarisation durch den Wärme-

werth der bei Wiedervereinigung der ausgeschiedenen Ionen sich abspielenden chemischen Processe, wieder pro Aequivalent, gegeben sein.<sup>1)</sup>

Zur Anstellung dieser Prüfung ist es daher nöthig, solche Electrolyte zu wählen, die erstens eine möglichst einfache und jedenfalls bekannte Zersetzung erleiden, und von denen zweitens die Verbindungswärmen bekannt sind. Man kann so eine immerhin noch ziemlich beträchtliche Anzahl Substanzen der Beobachtung unterziehen.

Die Methode der Beobachtung war dieselbe, die ich schon bei Untersuchung der Polarisation des Platins in Wasser anwendete.<sup>2)</sup>

Der Strom, der zur Erzeugung der Polarisation verwendet wurde, kam, wenn nicht ausdrücklich etwas Anderes bemerkt ist, stets von einer 6-paarigen Smee'schen Säule.

In den folgenden Tabellen gibt stets die erste Columnne die Ablesung am Electrometer,  $N$  ist dessen Nullpunktslage,  $A$  der Ausschlag, die zweite und dritte Columnne geben die Polarisation ausgedrückt durch die abgelesenen Scalentheile, resp. bezogen auf Daniell = 1.

#### I. Jodsilber.

Diese Substanz sowie das folgende Brom- und Chlorsilber wurden in einem Porzellanschälchen geschmolzen und in diesem Zustande zwischen reinen Graphitelectroden der Electrolyse unterworfen. Ein Daniell gab am Electrometer den Ausschlag 45.

Ablesung		Polarisation		Ablesung		Polarisation	
$N$	$A$	in Scalentheilen	$D. = 1$	$N$	$A$	in Scalentheilen	$D. = 1$
682	658	24	0,53	700	675	25	0,55
680	655	25	0,55	705	680	25	0,55
694	670	24	0,53	Mittel 0,54			

1) Vgl. übrigens über diese Beziehungen und verwandte Gegenstände auch die Angaben in Wied. Galv. (2) II. § 1184. Die Red.

2) Ber. d. Wien. Acad. T. LXXVII.



Nun ist die Wärmeerzeugung ( $\text{Zn}, \text{O}$ ) = 41 300 Calorien (T.), ( $\text{ZnO}, \text{SO}_3$ ) = 11 700 (T.) oder 10 455 (F. u. S.) im Mittel 11 077; ( $\text{Cu}, \text{O}$ ) = 19 152 oder 18 600, im Mittel 18 876 (T) ( $\text{CuO}, \text{SO}_3$ ) = 9200 (T. u. B.)<sup>1)</sup>, also die Wärmeerzeugung im Daniell'schen Element  $(41\,300 + 11\,077) - (18\,876 + 9200)$ . Ebenso ist ( $\text{Ag}, \text{J}$ ) = 13 800 (T.), also die berechnete electromotorische Kraft der Polarisation  $P_{\text{AgJ}} = \frac{13800}{24300} = 0,56 \text{ D.}$ , statt der direct beobachteten 0,54 D.

## II. Bromsilber. 1 D. = 25.

Ablesung		Polarisation		Ablesung		Polarisation	
N	A	in Scalenthellen	D. = 1	N	A	in Scalenthellen	D. = 1
604	582	22	0,88	612	689	23	0,92
592	569	23	0,92	613	590	23	0,92
614	692	22	0,88	Mittel 0,90			

## III. Chlorsilber.

1 D. = 45.

Ablesung		Polarisation	
N	A	in Scalenthellen	D. = 1
945	890	55	1,22
900	846	54	1,20

1 D. = 26.

Ablesung		Polarisation	
N	A	in Scalenthellen	D. = 1
746	776	30	1,15 <sup>2)</sup>
730	760	30	1,15
735	765	30	1,15

Für Bromsilber ist ( $\text{Ag}, \text{Br}$ ) = 22 700 (T.), also die Polarisation  $P_{\text{AgBr}} = 0,93$  (beob. 0,90). Für Chlorsilber ist ( $\text{Ag}, \text{Cl}$ ) = 29 400 (T.), also  $P_{\text{AgCl}} = 1,21$  (beob. im Mittel 1,17).

1) Diese Werthe sind nach den Untersuchungen von J. Thomsen (T) und den wohl nicht ganz einwurfsfreien von Favre und Silbermann (F und S) und Berthelot (B) gegeben.

2) Diese Werthe wurden nach längerem Gebrauche der Substanz erhalten und dürften infolge electrolytischer Convection etwas zu klein sein.

## IV. Jodwasserstoff.

Derselbe wurde wie der folgende Brom- und Chlorwasserstoff in stark verdünnter wässriger Lösung zwischen Kohlenelectroden untersucht. Es scheidet sich bei der Electrolyse reichlich Wasserstoff und festes Jod ab.

1 D. = 30.

Ablesung		Polarisation	
N	A	in Scalenthellen	D. = 1
601	617	16	0,53
602	618	16	0,53
597	614	17	0,57
597	613	16	0,53

1 D. = 17.

Ablesung		Polarisation	
N	A	in Scalenthellen	D. = 1
771	780,5	9,5	0,56
773	782,5	9,5	0,56
769	778	9,0	0,53
768	777	9,0	0,53

Das Mittel aus allen Beobachtungen gibt  $P. = 0,54$  D.

Die letztere Beobachtungsreihe, ebenso wie die folgenden, wurde mit einem Diaphragma zwischen beiden Electroden ausgeführt, um die bei längerer Dauer eintretende Convection aufzuhalten.

Nach Thomsen ist  $(H, J, aq.) = 13\ 200$  Calorien, also  $P_{H,J} = 0,54$  D.

## V. Bromwasserstoff.

1 D. = 30. Kohlenelectroden.

Ablesung		Polarisation	
N	A	in Scalenthellen	D. = 1
795	760	35	1,17
795	760	35	1,17
794	759	35	1,17
794	760	34	1,13
794	759	35	1,17

Mittel 1,16

Platinelectroden.

Ablesung		Polarisation	
N	A	in Scalenthellen	D. = 1
795	769	26	0,87
795	769	26	0,87
794	769	25	0,83

Mittel 0,86

Nach Thomsen ist bei Gegenwart von viel Wasser  $(H, Br, aq.) = 28\ 400$ , also  $P_{H,Br} = 1,17$  D., was mit dem mit Kohlenelectroden erhaltenen Werthe übereinstimmt. Bei Anwendung von Platinelectroden erhält man einen kleinern

Werth, da das Brom das Platin angreift; würde alles Brom sich mit dem Platin verbinden, so entspräche die auf Wärmeeinheiten reducirte Differenz  $1,16 - 0,86 = 0,30$ , oder die Zahl 7290 der Wärmemenge zur Zerlegung des Bromplatins.

#### VI. Chlorwasserstoff.

1 D. = 30. Graphitelectroden.

Ablesung		Polarisation	
N	A	in Scalentheilen	D. = 1
818	866	48	1,60
801	848,5	47,5	1,58
814	862	48	1,60
800	848	48	1,60

Mittel 1,60

1 D. = 30. Platinelectroden.

Ablesung		Polarisation	
N	A	in Scalentheilen	D. = 1
798	835	37	1,23
786	824	38	1,27
755	793	38	1,27
740	778	38	1,27

Mittel 1,26

Nach Thomsen ist  $(H, Cl) = 39\,300$  Calorien, bei Gegenwart von Wasser also  $P_{H,Cl} = 1,61$  D.

In sehr concentrirter Lösung von Salzsäure sinkt der Werth der Polarisation etwas, ebenso aber auch die Verbindungswärme des Chlor und Wasserstoff.

Die Differenz zwischen C- und Pt-Electroden, nämlich  $1,60 - 1,26 = 0,34$  D., entspricht der Verbindungswärme von Chlor und Platin = 8262 Calorien, vorausgesetzt, dass alle bei Entwicklung der Polarisation betheiligten Chlormoleculé wirklich mit Platin in Verbindung waren.

#### VII. Wasser.

In einer frühern Arbeit über die Polarisation des Platins<sup>1)</sup> in Wasser habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dass die grossen Schwankungen dieses Werthes wohl auf die secundäre Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zurückzuführen seien, welche Bildung selbst wieder sehr mit den Versuchsbedingungen variirt.

Ich will nun zeigen, dass in der That die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zur Vergrößerung der Polarisation im beobachteten Maasse Veranlassung geben kann.

1) Wied. Ann. V. p. 388. 1878.

Um zunächst von diesem secundären Prozesse möglichst frei zu sein, wurde angesäuertes Wasser (die Ansäuerung des Wassers mittelst etwas Schwefelsäure ist ohne directen Einfluss auf die Polarisation) zwischen sehr grossen, platinirten Electroden zersetzt.

3 Smee'sche Elemente; 1 D.=30.

Ableseung		Polarisation	
N	A	in Scalentheilen	D. = 1
520	563	43	1,43
642	685	43	1,43
642	684	42	1,40
650	693	43	1,43
Mittel 1,42			

6 Smee'sche Elemente; 1 D.=30.

Ableseung		Polarisation	
N	A	in Scalentheilen	D. = 1
642	684	42	1,40
642	686	44	1,47
637	680	43	1,43
Mittel 1,43			

Man kann hiernach annehmen, die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd übe bei so geringer Stromdichtigkeit keinen namhaften Einfluss mehr aus. Der Werth von 1,42 Daniell dürfte demnach der Electrolyse des Wassers ohne secundären Process entsprechen. Nach Thomsen ist  $(H, O, aq.) = 34741$ , also  $P_{H,O} = 1,43$ , was mit der Beobachtung vollkommen in Einklang steht.

Es handelt sich jetzt darum, den Einfluss des Wasserstoffsuperoxydes numerisch zu bestimmen. Wenn Sauerstoff sich mit Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd verbindet, so wird eine ziemlich beträchtliche Menge Wärme aufgenommen. Soll nun ein Strom Wasser zersetzen, so muss er nicht nur Wasserstoff und Sauerstoff voneinander trennen, wozu ein gewisser Wärmewerth erforderlich, sondern er verwandelt auch noch, und zwar gleichfalls unter Wärmeverbrauch, den ausgeschiedenen Sauerstoff mit dem umgebenden Wasser in Wasserstoffsuperoxyd. Eine je grössere electromotorische Kraft aber demnach zur Wasserzersetzung erforderlich wäre, desto grösser müsste auch die durch die rückläufigen chemischen Processe entwickelte Polarisation sein. Nun ist nach Thomsen die Verbindungswärme von einem Aequivalent Sauerstoff mit

Wasser =  $-11535$  Cal. Da noch die Verbindung des Sauerstoffs mit Wasserstoff  $34741$  Calorien liefert, so repräsentirt daher der Polarisationsstrom den Werth von  $46276$  Calorien oder eine electromotorische Kraft von  $1,91$  Daniell.

Das Maximum der Polarisation, das ich nach den Versuchen in der oben citirten Arbeit über diesen Gegenstand an Wollaston'schen Spitzen habe finden können, war  $2,03$  Daniell, ein Werth, der dem berechneten sehr nahe kommt und auch mit den Resultaten anderer Beobachter, z. B. Beetz, übereinstimmt. Dass je nach den Versuchsbedingungen die Resultate schwanken, hat seinen Grund offenbar darin, dass die Menge des Sauerstoffs, der sich in Superoxyd umsetzt, je nach den Bedingungen variirt.

Es wäre übrigens möglich, dass auch eine Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon bei dieser Erscheinung eine Rolle spielt; auch dieser Process geht unter Wärmebindung vor sich und müsste demnach die Polarisation verstärken.

Ich will gleich hier bemerken, dass, wie es scheint, die meisten Superoxyde unter Wärmeentwicklung den Sauerstoff abgeben, jedenfalls ist dies bei Blei- und Silbersuperoxyd der Fall. Man wird hierin auch den Grund der grossen Wirksamkeit der Sinsteden-Planté'schen Polarisationsbatterie erkennen (leider scheint die Bildungswärme des Bleisuperoxyds, wie der meisten andern, nicht bestimmt zu sein), sowie überhaupt der Superoxyde in den galvanischen Elementen. Während z. B. im Daniell'schen Elemente der Wasserstoff das Kupfer unter Wärmeverlust reduciren muss, wird im Gegentheile Wärme erzeugt, wenn derselbe zur Reduction von Braunstein verwendet wird; die Abgabe des Sauerstoffs seitens des Braunsteins geht eben unter Wärmeentwicklung, resp. Entwicklung von electromotorischer Kraft vor sich, und hierin liegt thatsächlich der Vorzug seiner Verwendung in Elementen.

Nach dem Vorangehenden dürfte wohl das Schwanken der Polarisation des Platins im Wasser zwischen den Werthen von  $1,42$ — $2,03$  Daniell durch die eben besprochenen secundären Prozesse genügend erklärt sein. Es ist mir auch

keine zuverlässige Beobachtung von höherem noch irgend eine von niedrigerem Werthe, als die hier gegebenen Grenzen bekannt. Dass die Polarisation dieselbe bleibt, wenn anstatt des Platins Graphitelectroden verwendet werden, braucht wohl kaum erwähnt zu werden.

VIII.—XIII. Chlor-, Brom-, Jodnatrium und Chlor-, Brom-, Jodkalium.

In stark verdünnten wässerigen Lösungen mit Graphitelectroden, wenn nicht anders bemerkt.

NaCl. 1 D. = 17.

Ablesung		Polarisation	
N	A	in Scalenthellen	D. = 1
604	569	35	2,06
610	575	35	2,06
612	576	36	2,12

Mittel 2,08

NaCl. 1 D. = 17. Platinelectroden.

Ablesung		Polarisation	
N	A	in Scalenthellen	D. = 1
610	581	29	1,71
615	586	29	1,71

Mittel 1,71

NaJ. 1 D. = 16.

Ablesung		Polarisation	
N	A	in Scalenthellen	D. = 1
625	605	20	1,25
624	604	20	1,25
624	604	20	1,25

Mittel 1,25

NaBr. 1 D. = 16.

Ablesung		Polarisation	
N	A	in Scalenthellen	D. = 1
612	584	28	1,75
610	582	28	1,75
607	578	29	1,81
609	580	29	1,81
608	580	28	1,75
602	573	29	1,81

Mittel 1,76

KCl. 1 D. = 16.

Ablesung		Polarisation	
N	A	in Scalenthellen	D. = 1
621	588	33	2,06
621	588	33	2,06
620	588	32	2,00
613	581	32	2,00
615	825	33	2,06

Mittel 2,04

KBr. 1 D. = 17.				KJ. 1 D. = 17.			
Ablesung		Polarisation		Ablesung		Polarisation	
N	A	in Scalentheilen	D. = 1	N	A	in Scalentheilen	D. = 1
612	585	27	1,59	614	596	18	1,06
614	588	26	1,53	614	596	18	1,06
610	583	27	1,59	610	581	19	1,12
609	583	26	1,53	Mittel 1,08			
608	582	26	1,53				
Mittel 1,55							

Bei der Electrolyse von Chlornatrium erscheint Sauerstoff, Wasserstoff und Natron. Bei der Rückbildung sind die Wärmemengen  $(\text{Na}, \text{Cl}) = 99\,164$ ,  $(\text{H}, \text{O}) = 34\,746$  und  $-(\text{Na}, \text{O}) = -83\,944$  (Trennungswärme von Na und O, also ist die gesammte Wärme  $49\,961$ , und die Polarisation  $P = 2,06$  (beob. 2,08); welcher Werth mit dem bei der Electrolyse der Salzsäure (1,06) nicht übereinstimmt, da der Process ein anderer ist. Bei Platinelectroden erhält man eine um 0,37 kleinere Polarisation, entsprechend den 8991 (nach der Berechnung 8505) bei der Verbindung des Platins mit Chlor erzeugten Calorien. Bei der Salzsäure war dieser Werth zu 8262 gefunden.

Es ist ferner für:

Jodnatrium  $(\text{Na}, \text{J}) = 69\,143$ ,  $(\text{H}, \text{O}) = 34\,462$ ,  $-(\text{Na}, \text{O}) = 73\,510$  (F. u. S.), also der gesammte Wärmewerth  $30\,095$ , daher  $P. = 1,24$  D. (direct beob. 1,25).

Bromnatrium  $(\text{Na}, \text{Br}) = 82\,616$  (F. u. S.), also der gesammte Wärmewerth  $43\,868$ , entsprechend  $P. = 1,79$  D. (direct beob. 1,79).

Chlorkalium  $(\text{K}, \text{Cl}) = 102\,612$ ,  $(\text{H}, \text{O}) = 34\,741$ ,  $-(\text{K}, \text{O}) = 87\,168$  (T.); daher der gesammte Wärmewerth  $50\,185$ , entsprechend  $P. = 2,06$  T. (direct beob. 2,04).

Bromkalium  $(\text{K}, \text{Br}) = 89\,900$  (T.), also der gesammte Wärmewerth  $37\,473$ , entsprechend  $P. = 1,54$  D. (direct beob. 1,55).

Jodkalium  $(\text{K}, \text{J}) = 74\,700$  (T.), also der gesammte Wärmewerth  $22\,273$ , entsprechend  $0,92$  D. (direct beob. 1,08).



Diese etwas bedeutendere Differenz dürfte von einer primären Zersetzung des Wassers herrühren, da sich bei längerer Dauer des Versuchs nebst dem Jod auch noch Spuren von Sauerstoff ausscheiden, wodurch die Polarisation vergrößert wird.

Aus den bisher mitgetheilten Versuchen geht schon hervor, dass die Polarisation der Electroden keineswegs durch die Art der an ihnen abgeschiedenen Gase bestimmt ist, sondern es ist auch von wesentlichem Einflusse, aus welchen Substanzen und durch welche Reactionen diese Gase entwickelt werden. Somit musste Beetz für die Polarisation des Platins in Wasserstoff verschiedene Werthe erhalten, jenachdem derselbe aus Wasser oder Salzsäure abgeschieden war.

XIV. — XIX. Schwefelsaures Kupferoxyd, -Zinkoxyd, salpetersaures Kupferoxyd, -Zinkoxyd, -Silberoxyd, -Eisenoxyd in wässriger Lösung zwischen Platinelectroden.

$\text{CuO, SO}_3$ . 1 D. = 29.

Ablesung		Polarisation	
N	A	in Scalentheilen	D. = 1
677	645	32	1,10
680	647	33	1,14
683	650	33	1,14
684	651	33	1,14

Mittel 1,13

$\text{ZnO, SO}_3$ . 1 D. = 17.

Ablesung		Polarisation	
N	A	in Scalentheilen	D. = 1
622	585	37	2,18
622	586	36	2,12
628	592	36	2,12
630	594	36	2,12

Mittel 2,14

$\text{CuO, N}_2\text{O}_5$ . 1 D. = 13,5.

Ablesung		Polarisation	
N	A	in Scalentheilen	D. = 1
660	675	15	1,11
659	674	15	1,11
663	678	15	1,11
663	678	15	1,11

Mittel 1,11

$\text{ZnO, N}_2\text{O}_5$ . 1 D. = 6.

Ablesung		Polarisation	
N	A	in Scalentheilen	D. = 1
537	524,5	12,5	2,08
536,5	524	12,5	2,08
533	520	13,0	2,17

Mittel 2,11

AgO, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. 1 D. = 15.

Ablesung		Polarisation	
N	A	in Scalentheilen	D. = 1
641	635	6	0,40
643	636	7	0,47
642	636	6	0,40
646,5	640	6,5	0,43

Mittel 0,42

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3(N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). 1 D. = 45.

Ablesung		Polarisation	
N	A	in Scalentheilen	D. = 1
670	755	85	1,89
681	764	83	1,85
690	775	85	1,89

Mittel 1,88

Ferner ist nach den calorimetrischen Bestimmungen für:

Schwefelsaures Kupferoxyd (Cu, O) = 18876; (Cu O, SO<sub>3</sub> + xaq.) = 9200 (T.), in Summa 28076 C., entsprechend P. = 1,15 D. (beob. 1,13).

Schwefelsaures Zinkoxyd (Zn, O) = 41300; (Zn O, SO<sub>3</sub> + xaq.) = 11077 (T.), in Summa 52377 C., entsprechend P. = 2,15 D. (beob. 2,14).

Salpetersaures Kupferoxyd (Cu, O) = 18876, (Cu O, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + xaq.) = 7500 (T.), in Summa 26376 C., entsprechend P. = 1,09 D. (beob. 1,11).

Salpetersaures Zinkoxyd (Zn, O) = 41300, (Zn O, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + xaq.) = 9800 (T.), in Summa 51100 C., entsprechend P. = 2,10 D. (beob. 2,11).

Salpetersaures Silberoxyd (Ag, O) = 3000, (AgO, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + xaq.) = 5200 (T. und B.), in Summa 8200 C. entsprechend 0,34 D. (beob. 0,42). Der Unterschied der letzten beiden Werthe könnte in der Bildung von Superoxyd liegen. (Bei den Versuchen wurde ein Gypsdiaphragma verwendet.

## XX. Kupfer in destillirtem Wasser.

Arbeitet man mit Electroden aus reinem Kupfer in destillirtem Wasser, so erhält man keine übereinstimmenden Werthe der Polarisation und jedenfalls viel zu geringe. Der Grund davon lässt sich leicht angeben; es ist das Leitungsvermögen des reinen Wassers ein so schlechtes, dass die ausgeschiedenen Gasmengen an Quantität viel zu

gering sind, um den Einfluss der electrolytischen Convection zu beseitigen; andererseits kann man von Wollaston'schen Spitzen in diesem Falle keinen Gebrauch machen, weil bei einer so geringen Oberfläche dieselben sofort mit dem schlecht leitenden Kupferoxyd überdeckt sind und der weiter sich entwickelnde Sauerstoff nicht mehr zur Oxydation des Kupfers verwandt, sondern in Gasform frei wird.

Dadurch steigt dann die Polarisation natürlich, und man hat einen ganz andern Versuch. Diese Uebelstände kann man vermeiden, wenn man mit Electroden aus reinem Kupferblech in Wasser arbeitet, dem ein Tropfen  $H_2SO_4$  zugesetzt ist. Durch diesen Zusatz wird das Leitungsvermögen so sehr vermehrt, dass der Einfluss der electrolytischen Convection verschwindet — es findet reichliche Wasserstoffentwicklung statt — und doch reicht die vorhandene Schwefelsäure nicht hin, das gebildete Kupferoxyd in merklichem Maasse in Lösung überzuführen. Man kann natürlich mit ein und derselben Lösung nur so lange experimentiren, als der ausgeschiedene Sauerstoff noch metallisches Kupfer vorfindet, ist einmal die ganze Oberfläche oxydirt, so scheidet er sich in Gasform ab. Diese Grenze war bei den folgenden Versuchen selbstverständlich nie erreicht.

XXI. Kupfer mit einer Spur  $H_2SO_4$ . 1 D. = 45.

Ablesung		Polarisation		Ablesung		Polarisation	
N	A	in Scalenthellen	D. = 1	N	A	in Scalenthellen	D. = 1
645	615	30	0,67	653	623	30	0,67
634	604	30	0,67	654	624	30	0,67
				Mittel 0,67			

Da bei der Electrolyse an einer Electrode Wasserstoff, an der anderen festes Kupferoxyd erscheint, so berechnet sich die Polarisation einfach aus der Wärmetönung bei Reduction des Kupferoxydes durch Wasser-

stoff. Da nach Thomsen  $(H, O) = 34\,741$ ,  $(Cu, O) = 18\,876$  ist, so gibt die Differenz dieser Zahlen, nämlich  $15\,865$  C., den Wärmewerth der Polarisation; oder in Daniell's ausgedrückt ist  $P. = 0,65$  D.

Kupferelectroden in Schwefelsäure von solcher Concentration, dass alles gebildete Kupferoxyd sofort in Lösung geht, die Electroden also blank bleiben, geben einen wesentlich andern Werth.

XXII. Kupfer in verdünnter Schwefelsäure. 1 D. = 45.

Ablesung		Polarisation	
N	A	in Scalenth.	D. = 1
587	572	15	0,33
621	605	16	0,35
590	575	15	0,33
		Mittel	0,34

In diesem Falle werden zur Trennung des Kupferoxyds von der Schwefelsäure  $7500$  C., des Sauerstoffs vom Kupfer  $18\,876$  C., in Summa also  $26\,376$  C. erfordert. Dafür liefert die Bildung des Wassers  $34\,741$  C., für den Polarisationsstrom bleiben demnach verfügbar  $8365$  C., und dem entspricht eine electromotorische Kraft von  $0,34$  D.

XXIII. Zink in Wasser.

Reines Zink gibt in destillirtem Wasser, in Schwefelsäure und Salzsäure die Polarisation Null. Es lässt sich dies auch von vornherein erwarten, da die Verbrennungswärme des Zinks, respective seine Verbindungswärme mit Chlor grösser ist, als die Verbrennungswärme des Wasserstoffs. Eine Reducirung des Zinks durch den ausgeschiedenen Wasserstoff wäre daher mit einem Wärmeverlust verbunden und findet deshalb auch nicht statt. Damit entfällt aber auch jeder Grund zur Polarisation, obwohl die eine Electrode ganz mit Wasserstoff beladen ist.

Nach dem Vorhergehenden kann eine Polarisation nur dann eintreten, wenn die Summe der im Electrolyten sich abspielenden Processe einen Wärmeüberschuss ergibt,

und zwar wird die entstehende electromotorische Kraft durch diese resultirende Wärmemenge gemessen. Ist diese gleich Null, so muss auch die Polarisation gleich Null sein. Ersteres kann eintreten, wenn im Electrolyten gar keine rückläufigen Processe stattfinden, so z. B. beim Zink in  $H_2SO_4$ , oder wenn dieselben an beiden Electroden gleiche und entgegengesetzte Werthe repräsentiren. Letzteres tritt ein, sobald man eine Salzlösung zwischen Electroden aus dem zugehörigen Metall zersetzt, z. B. Zink- oder Kupfervitriol zwischen Zink- oder Kupferelectroden etc. In allen diesen Fällen wird an einer Electrode genau so viel Wärme producirt, als an der andern verbraucht, die verfügbare Wärmemenge und somit auch die Polarisation wird gleich Null. Diese Gleichheit besteht jedoch selbstverständlich nur so lange, als die Concentration an beiden Electroden keine wesentliche Aenderung erleidet, und hierin liegt auch der Grund, warum Spuren von Polarisation an derartigen Combinationen meistens angetroffen werden. Specieell für Kupfervitriollösung zwischen Kupferelectroden hat Favre den ungleichen Wärmewerth der Processe an beiden Electroden sogar quantitativ nachgewiesen. Derartige Ströme, die zwischen verschiedenen concentrirten Lösungen desselben Salzes entstehen, sind jüngst von Moser einer experimentellen und von Helmholtz einer theoretischen Behandlung unterzogen worden; ihrem Wesen nach sind sie nichts weiter als Polarisationsströme.

Hierher gehört auch die Erscheinung der electrolytischen Convection. Zwei z. B. mit Wasserstoff beladene Platinplatten sind in Wasser vollkommen unpolarisirbar; der Grund ist leicht einzusehen. Durch die Electrolyse wird an einer Platte Sauerstoff, an der andern Wasserstoff abgeschieden. Ersterer oxydirt den vorgefundenen Wasserstoff zu Wasser. Der rückläufige Process wäre die Reduction dieses Wassers durch den Wasserstoff der andern Platte, ein Process, dessen Wärmewerth aber der Null gleich ist. Dasselbe ist natürlich der Fall, wenn beide Platten mit Sauerstoff beladen sind.

## XXIV. Eisen in Wasser.

Dem Wasser musste aus demselben Grunde wie bei der Electrolyse zwischen Kupferelectroden ein Tropfen Schwefelsäure zugesetzt werden. Das Eisenoxyd setzt sich an einer Electrode fest ab, während an der zweiten lebhaft Wasserstoffentwicklung auftritt. Es war 1 D. = 45.

Ablesung		Polarisation		Ablesung		Polarisation	
N	A	in Scalenthellen	D. = 1	N	A	in Scalenthellen	D. = 1
603	601	2	0,044	622	620	2	0,044
604	601	3	0,067	620	618	2	0,044
605	603	2	0,044			Mittel	0,049

Zur Reduction des Eisenoxyds werden im Mittel aus zwei Angaben (T.) 33 574 C. verbraucht, dafür liefert die Bildung des Wassers 34 741 C., somit verbleiben 1167 Cal.

Hier ist  $+(Fe_2, O_3) = 33\,574$ ,  $+(H, O) = 34\,741$  (T.), also die Differenz 1167 C., entsprechend  $P. = 0,048$  (beob. 0,049).

## XXV. Kupfer in verdünnter Salzsäure. 1 D. = 45.

Ablesung		Polarisation		Ablesung		Polarisation	
N	A	in Scalenthellen	D. = 1	N	A	in Scalenthellen	D. = 1
684	665	19	0,42	700	682	18	0,40
694	674	20	0,44	799	780	19	0,42
						Mittel	0,42

Hier ist  $(H, Cl) = 39\,300$   $(Cu, Cl) = 28\,960$ , also die Differenz, welche dem Process an beiden Electroden entspricht, 10 340, entsprechend 0,43 D. Dieser Versuch setzt voraus, dass das Kupferchlorid in festem Zustande an der Electrode abgeschieden wird; bei längerer Dauer desselben geht es in Lösung, und damit ändert sich dann auch die Polarisation.

## XXVI. Eisen in Salzsäure.

Eisenelectroden in Salzsäure geben die Polarisation Null, und zwar aus demselben Grunde wie Zink in Schwefelsäure. Die Bildungswärme der Salzsäure ist 39 300 C., die des Eisenchlorids dagegen nach Thomsen in runder Zahl 50 000 C. Eine Rückbildung der Salzsäure und des Eisens kann demnach nicht eintreten oder doch nur unter Wärmeverlust; damit ist aber auch die Bildung einer Polarisation ausgeschlossen.

## XXVII. Silber in Salzsäure. 1 D. = 27.

Ablesung		Polarisation	
N	A	in Scalenth.	D. = 1
565	553	12	0,44
566	554	12	0,44
570	568	12	0,44
		Mittel	0,44

Es ist  $(H, Cl) = 39\,300$ ,  $(Ag, Cl) = 29\,400$  (T), also die Differenz 9900, entsprechend 0,41 D. (beobachtet 0,44).

## XXVIII. Gold in Wasser.

Die Electroden waren aus starkem, aus reinem Metall eigens bereitetem Draht von 1 Mm. Durchmesser. 1 D. = 26.

Ablesung		Polarisation		Ablesung		Polarisation	
N	A	in Scalenth.	D. = 1	N	A	in Scalenth.	D. = 1
557	518	39	1,50	565	526	39	1,50
558	519	39	1,50	565	527	38	1,46
						Mittel	1,49

Diese Zahl weicht von der an Platinelectroden gefundenen Polarisation nicht so weit ab, dass man auf Grund dessen einen Schluss auf die Oxydationswärme des Goldes ziehen könnte. Aus dem Versuche folgt nur, dass auf diese Weise die Oxydation entweder in nur sehr minimaler Quantität oder mit einer sehr geringen Wärmetönung vor



sich geht. Es dürfte wohl das erstere der Fall sein, da bei der Electrolyse auch lebhaftere Sauerstoffentwicklung bemerkbar war.

XXIX. Gold in Salzsäure. 1 D. = 26.

Ablesung		Polarisation	
N	A	in Scalenth.	D. = 1
560	528	32	1,27
555	523	32	1,27
560	528	32	1,27
Mittel 1,27			

Die durch Vereinigung von Cl und H entstehende Polarisation ist nach VI gleich 1,60 D. Für die Verbindungswärme des Cl und Au entfällt somit nach diesen Versuchen ein Werth, der in Daniells ausgedrückt = 0,33 ist; rechnet man diese Zahl in Calorien um, so erhält man 8019 C. pro Aequivalent, das in die Verbindung eingeht, ein Werth, der sehr nahe übereinstimmt mit dem für die Verbindungswärme des Cl und Pt gefundenen; übrigens möchte ich diesen Zahlen keinen zu grossen Werth beilegen.

XXX.

Ich theile im folgenden noch einige Versuche mit, die die Richtigkeit des eingangs aufgestellten Satzes zeigen sollen, dass es für den Werth der Polarisation vollkommen gleichgültig ist, an was für einem Metalle die Gase auftreten, solange dieselben nur nicht chemisch aufeinander wirken. Der zu zersetzende Electrolyt war reines Wasser mit einem Tropfen  $H_2SO_4$  versetzt, die Electroden waren zunächst beide aus Kupfer; 1 D. = 26. Ich erhielt  $N = 577$ , also  $P = \frac{577}{428} = 0,65$  D., genau wie in XXI.

Jetzt wurde der H-Pol durch Platin ersetzt, der O-Pol blieb Kupfer; in unpolarisirtem Zustande ergab das Voltameter so eine Potentialdifferenz gleich -7 S. T. Wurde nun der primäre Strom geschlossen und die Polarisation

Subst.

JAg  
BrAg  
ClAg  
JH, aq  
BrH, a  
CH, a  
H<sub>2</sub>O  
ClNa,  
JNa, a  
BrNa,  
ClK, a  
BrK, a

untersucht, so zeigte sich  $\frac{N=573}{A=563}$   $P. = 10$  S. T., und dazu die Potentialdifferenz  $= -7$  ergibt wieder denselben Ausschlag von 17 S. T. oder 0,65 D., wie wenn beide Electroden aus Kupfer sind. Der Versuch wurde öfters mit demselben Erfolge wiederholt. Es ist also ganz gleichgültig, ob der Wasserstoff am Pt oder am Cu ausgeschieden wird oder auch an Kohle, wie andere Versuche zeigen. Demnach ist es unrichtig, wenn z. B. Raoult für Pt in H den Werth 0,95 D. und für Cu in H 0,42 findet; diese Unrichtigkeit erklärt sich aus der von ihm angewendeten Methode der einseitigen Beobachtung der Polarisation.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Resultate:

Substanz	Electr.	P. beob.	P. ber.	$\delta$	Substanz	Electr.	P. beob.	P. ber.	$\delta$
JAg	C	0,54 D.	0,56 D.	-0,02	JK, aq.	C	1,08 D.	0,92 D.	+0,16
BrAg	C	0,90	0,93	-0,03	CuSO <sub>4</sub> , aq.	Pt	1,13	1,15	-0,02
ClAg	C	1,17	1,21	-0,04	ZnSO <sub>4</sub> , aq.	Pt	2,14	2,15	-0,01
JH, aq.	C	0,54	0,54	0,00	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , aq.	Pt	1,11	1,09	+0,02
BrH, aq.	C	1,16	1,17	-0,01	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , aq.	Pt	2,11	2,10	+0,01
ClH, aq.	C	1,60	1,61	-0,01	AgNO <sub>3</sub> , aq.	Pt	0,42	0,34	+0,08
H <sub>2</sub> O	Pt	1,42	1,43	-0,01	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , aq.	Pt	1,88	1,89	-0,01
ClNa, aq.	C	2,08	2,06	+0,02	H <sub>2</sub> O	Cu	0,67	0,65	+0,02
JNa, aq.	C	1,25	1,24	+0,01	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , aq.	Cu	0,34	0,34	0,00
BrNa, aq.	C	1,78	1,79	-0,01	H <sub>2</sub> O	Fe	0,049	0,048	+0,001
ClK, aq.	C	2,04	2,06	-0,02	HCl, aq.	Cu	0,42	0,43	-0,01
BrK, aq.	C	1,55	1,54	+0,01	HCl, aq.	Ag	0,44	0,41	+0,03

Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist bei der Schwierigkeit der Polarisationsbestimmung eine ausserordentlich gute zu nennen; für die beiden einzigen Abweichungen um beträchtlichere Werthe, nämlich bei AgNO<sub>3</sub> und JK, sind die muthmasslichen Ursachen schon im Texte angeführt.

Es erübrigt nun noch, auf die eingangs ausgesprochene Theorie der Polarisation und ihr Verhältniss zu den bisherigen Anschauungen etwas näher einzugehen.

Der dem Ganzen zu Grunde liegende Gedanke ist, wie ich mich bei eingehenderem Studium der bezüglichen Literatur überzeugete, keineswegs neu, er ist auch so nahe-liegend, dass es wunder nimmt, ihn nicht schon längst in aller Form durchgeführt zu sehen. Statt dessen tritt er nur in ältern Arbeiten ganz sporadisch und fast immer nur auf specielle Fälle bezogen auf, scheint auch im Laufe der Zeit vollständig verloren gegangen und von der jetzt üblichen Anschauung einer electromotorischen Erregung einer jeden Electrode durch das sie bedeckende Gas verdrängt worden zu sein.

Nach manchen frühern Andeutungen wurde das vorge-steckte Ziel wohl zuerst von Marié-Davy deutlich erkannt, der in seiner mit Troost ausgeführten Arbeit den Ver-such machte, die chemische Affinität der Bestandtheile eines Electrolyten aus der Schwächung der electromotori-schen Kraft einer Säule zu bestimmen, in deren Strom-kreis der Electrolyt zersetzt wurde. Aber auch diese Versuche führten zu keiner weitern Theorie der Polari-sation, geschweige denn zu einer Prüfung derselben.

Den der Theorie zu Grunde liegenden Gedanken nun nach aller Form durchzuführen und auf die bisher bekann-ten Erscheinungen der Polarisation anzuwenden, war der Zweck der vorliegenden Mittheilung; die Richtigkeit des-selben in Bezug auf die Grösse der Polarisation ist durch die vorstehend mitgetheilten Versuche bereits erwiesen, es soll nun noch gezeigt werden, dass man, von ihm aus-gehend, auch eine ganz bestimmte und unzweifelhaft rich-tige Vorstellung über die Entstehung und den Verlauf der Polarisation gewinnt.

Zwei Thatfachen sind es zunächst, die mit der an-gegebenen Theorie direct in Widerspruch zu stehen schei-nen, erstens der Umstand, dass die electromotorische Kraft der Polarisation nach Oeffnung der primären Kette all-mählich von ihrem Werthe auf Null absinkt und ebenso zu Beginn allmählich von Null an wächst, während doch dieselbe eine Constante sein sollte, nämlich die auf das

Aequivalent berechnete Verbindungswärme der Jonen; und zweitens die bekannte Beobachtung, dass eine reine Platinplatte in Verbindung mit einer mit Gas beladenen einen Polarisationsstrom liefert, während ein solcher doch nur bei Gegenwart zweier sich eventuell verbindender Elemente gefunden werden sollte. Ich will zunächst den ersten Punkt erläutern.

In einer vorangegangenen Untersuchung über die Electrolyse des Wassers habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass ein Electrolyt, der einen Theil eines geschlossenen Stromkreises bildet, in dem eine wenn auch noch so geringe electromotorische Kraft thätig ist, zerlegt wird; wie vereint sich nun dieser Satz mit dem Faraday'schen Gesetze? Dieses Gesetz basirt wesentlich auf dem Ohm'schen Gesetze, respective es ist an den stationären Zustand im Strome gebunden. In einem Strome, dessen Intensität nicht an allen Punkten dieselbe, bei dem nicht alle Querschnitte gleichzeitig von derselben Electricitätsmenge durchflossen werden, gilt das Ohm'sche Gesetz sowenig als das Faraday'sche; die in den verschiedenen Querschnitten zersetzten Mengen der Electrolyten werden den respectiven Intensitäten zwar proportional, einander aber nicht mehr chemisch äquivalent sein. Haben wir nun als Stromquelle z. B. ein Daniell und als Voltameter Wasser zwischen Platinelectroden, so herrscht in der ersten Zeit nach Schluss des Stromes im ganzen System keineswegs ein stationärer Zustand, sondern eine von Querschnitt zu Querschnitt variable Intensität, die im Daniell schon einen beträchtlichen Werth erreicht haben kann, während sie im Voltameter eben einen von Null verschiedenen Werth annimmt. Mit andern Worten, es gehen in derselben Zeit im Daniell und im Voltameter nicht chemisch äquivalente Processe vor sich, sondern in derselben Zeit, in welcher im letztern ein Aequivalent Wasserstoff abgeschieden wurde, musste in ersterem viel mehr als ein Aequivalent frei werden.

Danach kann, solange der stationäre Zustand im

Strome nicht erreicht ist, der in einer gewissen Zeit vom Daniell gelieferte Wärmewerth sehr wohl grösser sein, als der gleichzeitig im Voltameter verbrauchte, mithin eine thatsächliche Zersetzung des Wassers eintreten.

Bevor wir diese Betrachtungen weiter auf die Erscheinung der Polarisation anwenden, muss ich hier noch einiges zur Helmholtz'schen Erklärung der electrolytischen Convection bemerken.

Wenn wir den Strom eines Daniell durch Wasser zwischen zwei mit Wasserstoff beladenen Platinplatten leiten, so sehen wir den Strom continuirlich fliessen, obgleich nach dem Faraday'schen Gesetze und den Wärmewerthen der respectiven chemischen Processe dies unmöglich sein sollte ohne Verletzung des Princip's von der Erhaltung der Kraft. Helmholtz erklärt dies daraus, dass der electrolytisch abgeschiedene Sauerstoff sich mit dem auf der Platte vorgefundenen Wasserstoff wieder vereinigt und so in jedem Momente ebenso viel Wasser zurückgebildet, wie durch den Strom zerlegt wird; des letztern Arbeitsleistung reducirt sich somit auf Null, (abgesehen von dem geringen Werthe des Transports des Wasserstoffs von einer Electrode zur andern). Damit ist zwar die Möglichkeit des ganzen Processes, nicht aber dessen Nothwendigkeit gezeigt, ja nicht einmal die Möglichkeit der einzelnen, zeitlich aufeinander folgenden physikalischen Processe; die Erklärung der ganzen Erscheinung liegt eben in den beiden Thatsachen, dass 1) jede von Null verschiedene electromotorische Kraft (resp. Summe von electromotorischen Kräften im Stromkreise) im Stande ist einen Electrolyten zu zerlegen, und 2) dass die electromotorische Kraft der Polarisation gleich Null wird, sobald man die ausgeschiedenen Jonen auf irgend welche Weise an ihrer Wiedervereinigung hindert; in diesem Falle geschieht dies dadurch, dass der Sauerstoff secundär fortgeschafft wird.

Wenn wir im Voltameter statt der eben besprochenen Electroden blanke, vollkommen reine Platinplatten anwen-

den, so muss nach dem bisher Erörterten, solange der Strom des Daniell nicht stationär geworden, auch eine Zerlegung des Wassers und eine Beladung der Electroden mit Wasser- und Sauerstoff eintreten. Da diese Gase durch ihre Wiedervereinigung eine Polarisation erzeugen, so lässt sich leicht übersehen, wie lange der Process der Zersetzung fortgehen kann; offenbar so lange, als noch eine electromotorische Kraft im Kreise thätig ist, d. h. bis die Polarisation den Werth eines Daniell erreicht hat. (Dass dem wirklich so sei, habe ich in meiner Arbeit über die Polarisation des Platins experimentell gezeigt.)

Damit sind wir auch wieder beim Ausgangspunkte unserer Betrachtung angelangt, nämlich bei der zu erklärenden Inconstanz der Polarisation während ihres Entstehens und Vergehens.

Wollen wir diese Erscheinung richtig beurtheilen, so dürfen wir vor allem das eine nicht vergessen, dass wir es hier mit dem Grenzzustande eines Processes zu thun haben. Die Intensität des Stromes, der das Voltameter durchfließt, erreicht nicht plötzlich nach dem Schlusse seine volle Intensität, sondern diese steigt im Voltameter allmählich von Null an; und eben deshalb ist dies auch mit der Polarisation der Fall. Würde der Strom momentan seine volle Intensität haben und somit momentan die dieser Intensität entsprechende Menge der Jonen ausscheiden, so würde auch die Polarisation momentan ihren vollen Werth erlangen. Dies ist aber nicht der Fall; die in einer gewissen Zeit ausgeschiedene Menge Jonen beginnt mit dem Werthe Null und steigt allmählich, gleichen Schritt haltend mit der Steigerung der Intensität. Wenn nun auch nach Herstellung des stationären Zustandes die electromotorische Kraft der Polarisation gemessen wird durch den auf das Aequivalent berechneten Wärmewerth der zerlegten Verbindung, unabhängig von der absoluten Menge der Zersetzungsproducte, so folgt daraus noch gar nicht, dass diese absolute Menge auch dann noch ohne Einfluss ist, wenn der ganze Process sich in einem Grenz-

zustande befindet, also während der wenn auch noch so geringen Zeit, die der primäre Strom zur Entwicklung seiner vollen Intensität gebraucht.

Im Gegentheil, wir sind genöthigt, einen solchen Einfluss der absoluten Menge der Ionen bis zu einer gewissen obern Grenze anzunehmen, nicht nur aus Gründen a priori, wir sehen einen derartigen Einfluss bei allen Erscheinungen, die wir in ihre Grenzzustände zu verfolgen im Stande sind. Ich erinnere nur an ein Beispiel, welches vielleicht mehr Analogie mit dem vorliegenden Falle hat, als es im ersten Moment scheint, die Reibung und Wärmeleitung in Gasen. Diese ist vom Druck des Gases unabhängig, allein gewiss nicht bis zu jeder Grenze; sinkt der Druck auf Null, so muss dies auch die Reibung und Wärmeleitung thun. Im Grenzzustande wird dieselbe also noch von Factoren abhängig, die bei Ueberschreitung einer gewissen Grenze ohne Einfluss sind. Und ebenso verhält sich dies auch mit der Polarisation; es ist auch keineswegs eine ausgemachte Sache, dass die auf das Aequivalent berechnete Verbrennungswärme einer Substanz von der absoluten verbrannten Menge unabhängig ist. Im Gegentheil, bei Ueberschreitung einer gewissen unteren Grenze wird sie von dieser bestimmt abhängig und muss sich mit ihr asymptotisch der Null nähern. Es wird auch schwerlich jemand behaupten wollen, dass bei der Zusammensetzung eines galvanischen Elementes dessen electromotorische Kraft momentan ihren vollen Werth erreicht, es ist vielmehr leicht einzusehen, dass, wie die chemischen Vorgänge in demselben mit dem Werthe Null beginnen, dies ebenso auch die erzeugte electromotorische Kraft thun muss.

Genau so verhält sich nun auch die Sache bei der Entwicklung der Polarisation. Die ausgeschiedene Menge der Ionen beginnt mit dem Werthe Null und wächst allmählich bis zum vollen Werthe an. Irgend eine Function dieses Anwachsens muss nun auch das Wachsthum der Polarisation bis zum Schlusse des Grenzzustandes sein. Aus meinen diesbezüglichen Versuchen am Platin lässt



sich diese Function auch entnehmen; ich habe dort gezeigt, dass bei allmählich von Null anwachsender electromotorischer Kraft, also auch Intensität des primären Stroms, unterhalb einer gewissen Grenze die Polarisation stets gleich ist der primären electromotorischen Kraft; derselben Grösse, weil der Intensität proportional, ist aber auch die absolute Menge der ausgeschiedenen Jonen und daraus folgt unmittelbar, dass für die Dauer des Grenzzustandes die Polarisation der Menge der ausgeschiedenen Jonen direct proportional sein muss. Dieses Resultat stimmt vollkommen mit einem von Kohlrausch gelegentlich seiner Untersuchungen über das Leitungsvermögen der Flüssigkeiten gezogenem Schlusse überein; auch er machte dieselbe Annahme auf Grund ganz anderer Prämissen, und seine Versuche rechtfertigten dieselbe vollkommen.

So gut nun der Grenzzustand der Polarisation beim Entstehen derselben, so gut muss er auch bei deren Vergehen passirt werden; sinkt die nach Oeffnen des primären Stroms zurückbleibende Menge der Jonen unter einen gewissen Werth, so muss von da an auch die Polarisation asymptotisch auf Null abfallen. Dass dieses Absinken schon sofort nach Unterbrechung der Zersetzung beginnt, man sich also in jedem Momente der Electrolyse gerade am Rande des Grenzzustandes befindet, wird aus dem folgenden unmittelbar ersichtlich sein.

Denken wir uns nochmals den Strom von nur einem Daniell zwischen reinen Platinelectroden in Wasser geschlossen. Vom ersten Momente des Schlusses an muss Gas an den Polen ausgeschieden werden und zwar in stets wachsender Menge, solange der stationäre Zustand nicht erreicht ist. Die Polarisation beginnt gleichfalls mit Null und würde, falls die Zersetzung weiter ginge, schliesslich ihren, durch die Verbrennungswärme des Wasserstoffs bestimmten Werth erreichen.

Da sie diesen aber nur durch continuirliche Aenderung erreichen könnte, so muss nothwendig ein Moment eintreten, wo die Polarisation gleich ein Daniell ist; unter-

halb dieses Punktes war die Summe der thätigen electromotorischen Kräfte noch stets positiv; auf diesem Punkte aber wird sie Null, und damit entfällt jeder Grund zur weitem Zersetzung. Man kommt also hier gar nicht über den Grenzzustand hinaus; die ausgeschiedenen Gase werden demnach auch nicht als solche frei, da sie in ihrer ganzen Menge zur Bildung der Polarisation verwendet werden, von einer sichtbaren Electrolyse kann in diesem Falle auch nicht die Rede sein. Hätten wir als Stromquelle aber nicht ein Daniell, sondern deren zwei, sodass die primäre electromotorische Kraft grösser ist als die theoretische Polarisation, so wird solange die ganze ausgeschiedene Gasmenge zur Polarisation verwendet werden, als deren Werth noch von der Menge der Ionen abhängt; ist aber der Grenzzustand überschritten, d. h. die Polarisation von der ausgeschiedenen Menge unabhängig, so werden auch die überzähligen Ionen nicht weiter zur Erzeugung von Polarisation verwendet, sondern werden in Gasform frei. Mit andern Worten: ist die electromotorische Kraft der Kette grösser als die der Polarisation, so geht die Zersetzung des Electrolyten schneller vor sich, als die gleichzeitige Rückbildung desselben.

Das führt uns auch zu einer andern bisher nicht beachteten, und wie mir scheint sehr wichtigen Thatsache, dass nämlich die Gase (oder überhaupt Ionen), die im Electrolyten frei werden, überhaupt gar nichts mehr mit der Polarisation zu thun haben; nur durch ihr Verschwinden als Gase erzeugen Wasserstoff und Sauerstoff eine Polarisation, aber nicht durch ihre Existenz an den Electroden; was wir demnach gewöhnlich als Producte der Electrolyse zu bezeichnen pflegen, das hat mit dem Phänomen der Polarisation gar nichts mehr zu schaffen. Davon kann man sich auch experimentell überzeugen; man kann Platinplatten dick mit Wasser- und Sauerstoff beladen; zu einem Strome geschlossen, wird die Polarisation im Laufe einiger Stunden fast auf Null sinken, aber die Platten werden noch ebenso mit Gasen beladen sein wie

früher. Die Gase, die den Polarisationsstrom bildeten, waren eben nicht in Gasform abgeschieden worden, jedenfalls nicht als freie Gase.

Es liegt daher auch nichts Ungereimtes in der Ansicht, dass die starke Polarisation des Platins in Wasser dadurch bewirkt wurde, dass der ganze Sauerstoff zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd verwendet wird, während man doch thatsächlich freien Sauerstoff und nur äusserst geringe Mengen von  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Producte der Electrolyse erhält; freilich, diese Producte sind es aber auch nicht, die die Polarisation erzeugen, und dass der ganze bei der Rückbildung des Wassers verbrauchte Sauerstoff vorher als Wasserstoffsuperoxyd existirte, das können wir zwar nicht nachweisen, es liegt aber auch nicht der geringste Grund vor, es zu verneinen.

Es wird auch jetzt leicht einzusehen sein, warum die Polarisation nach dem Oeffnen des primären Stroms momentan abzusinken beginnt. Da die freien Jonen nichts zur Polarisation beitragen, so befinden wir uns mit derselben immer am Rande des Grenzzustandes, und die geringste Verminderung der activen Jonen durch Verbrauch bringt den Process in den Grenzzustand hinein, und damit ist ein Absinken der Polarisation bedingt in dem Maasse, als die Rückbildung des Electrolyten schwächer wird.

Der Process ist derselbe, wie er im gewöhnlichen Elemente stattfinden würde, wenn sich das Zink desselben vollkommen verzehrte; die electromotorische Kraft dieses Elementes würde gewiss nicht plötzlich auf Null sinken, sondern von einer gewissen, noch vorhandenen Zinkmenge an würde dieselbe dieser proportional abnehmen.

Ich gehe nun an die Besprechung des zweiten der oben aufgestellten Punkte, die dem ersten Anschein nach mit der Theorie in Widerspruch treten. Es ist dies die an einzelnen Electroden beobachtete Polarisation. Es ist eine bekannte Thatsache, dass eine reine Platinplatte und eine mit Wasserstoff beladene, einander im Wasser gegenübergestellt, einen Polarisationsstrom liefert; die Ursache

desselben wird kurzweg als in der electromotorischen Erregung des Platins durch Wasserstoff gelegen bezeichnet. Gesetzt auch, es wäre diese electromotorische Kraft an der Wasserstoffelectrode vorhanden, und es würde zur Zersetzung des Wassers kommen, so müsste an dieser Electrode Sauerstoff, an der reinen Wasserstoff entwickelt werden, und der ausgeschiedene Sauerstoff würde mit dem primären Wasserstoff in derselben Zeit wieder ein Molecül Wasser bilden, während welcher der Strom ein solches zerlegt. Der ganze Effect wäre der Transport des Wasserstoffs von einer Electrode zur andern, d. h. ein negativer Arbeitswerth. Es ist also die Entstehung und Dauer eines solchen Polarisationsstroms überhaupt unmöglich. Es ist ein solcher aber auch immer nur in gewöhnlichem Wasser beobachtet worden, und ich ziehe es keinen Moment in Zweifel, dass derselbe seinen Ursprung der Oxydation des Wasserstoffs durch im Wasser gelösten Sauerstoff verdankt, also ein Polarisationsstrom ist, wie jeder andere, mit dem einzigen Unterschiede, dass wir uns wegen der geringen Menge Sauerstoffs hier wohl immer im Grenzzustande befinden, daher die Polarisation auch sehr variabel, aber immer kleiner als die normale gefunden wird.

Dass diese Betrachtung richtig ist, dafür spricht vor allem der Umstand, dass eine reine Platinplatte gegen eine mit Sauerstoff beladene sich im Wasser fast vollkommen indifferent verhält (nach der neuesten Mittheilung von Beetz in der That gänzlich). Spuren eines Polarisationsstromes sind in diesem Falle also ohne Zweifel auf Oxydationen im Wasser gelöster oder an den Electroden haftender Substanzen zurückzuführen. Dass es sich ebenso auch mit der Schönbein'schen Gasbatterie verhält, wo nur die eine Hälfte der Platten mit einem Gase, entweder H oder O, beladen ist, ist selbstverständlich; auch er hat gefunden, dass eine so mit Sauerstoff geladene Gas säule fast gar keinen Strom gibt.

Es ist kaum nöthig, hier speciell darauf aufmerksam zu machen, dass sich die Gasbatterien in nichts von

Polarisationsbatterien unterscheiden; ihre Wirksamkeit beruht lediglich auf der Entstehung der Polarisationsströme infolge der im Wasser gelösten Gase, und dass der Sitz der electromotorischen Kraft bei ihnen nicht die Berührungsstelle von Metall, Gas und Flüssigkeit ist, wie man öfters annimmt, ist darnach wohl klar.

Das Vorstehende genügt auch zur Charakterisirung der so oft angewendeten Methode zur Bestimmung der Polarisation in nur einem Gase, z. B. des Platins in Wasserstoff dadurch, dass der Sauerstoff zur Oxydation der zweiten Electrode verwendet wird; es ist für den Werth der Polarisation eben keineswegs gleichgültig, welches Metall oxydirt, respective bei Bildung der Polarisation wieder reducirt werden soll.

Ich habe schon bei Mittheilung meiner Beobachtungen auf die vollkommene Unrichtigkeit dieser so oft schon von Lenz und Saweljew, Beetz und vielen andern angewendeten Methode, sowie auf die Nothwendigkeit aufmerksam gemacht, mit welcher sie zu falschen Resultaten führt.

Auf folgende in jüngster Zeit öfter besprochene Erscheinung möchte ich noch etwas näher eingehen. So viel mir bekannt, hat für ein mit Platinelectroden versehenes Wasservoltameter, das mit dem Strom eines Daniell beschickt wird, zuerst Maxwell den Vergleich mit einem Condensator angestellt; es lässt sich nicht leugnen, dass dieser auch von Helmholtz gebrauchte Vergleich als solcher viel Zutreffendes hat, es ist aber nach und nach aus dem Vergleiche eine Theorie geworden, vertreten durch Varley, Colley, Herwig, der zufolge das Voltameter wirklich ein Condensator sei, und diese Theorie ist gewiss falsch. Ich weiss auch nicht, wie man sich eine Drehung der Wassermoleküle in eine fixe Richtung vorstellen soll bei einem Körper, für dessen Constitution wir uns doch nach allen Thatsachen an die Clausius'sche Vorstellung halten müssen. Wäre das Voltameter ein Condensator, so wäre das Gleichgewicht ein statisches, es ist aber ein dynamisches. Der primäre Strom

zerlegt in jedem Momente so viel Wasser, wie bei Entwicklung der Polarisirung sich gleichzeitig wieder bildet, und umgekehrt, der Polarisationsstrom reducirt in jedem Moment im Element genau so viel Zink, wie durch die Thätigkeit desselben oxydirt wird; mit andern Worten, das Voltameter ist ein Element von der electromotorischen Kraft eines Daniell, und dem entgegengeschaltet ist ein anderes Daniell. Die beiden Elemente verhalten sich in Bezug auf ihren Gleichgewichtszustand gegeneinander genau so wie zwei gleich temperirte Körper, bei denen der Verlust und Gewinn an Strahlung gleichwerthig sind. Was hier der Wärmeverlust durch Strahlung, ist dort der Wärmeverlust durch chemische Action.

Es besteht überhaupt zwischen einem Polarisations-elemente und einem gewöhnlichen absolut kein Unterschied; die Stromquelle ist in einem das verbrannte Zink, im andern der verbrannte Wasserstoff.

Ich glaube, dass die vorliegende Arbeit das Resultat hat, eine Reihe bisher vereinzelt dastehender Erscheinungen auf ein gemeinsames und bekanntes Phänomen zurückgeführt zu haben, auf das der Electricitätsentwicklung im Hydroelemente. Die Art dieser Zurückführung dürfte gleichfalls nicht unwesentlich sein mit Hinblick auf die Frage nach dem Ursprung des Stroms in einem Elemente; sie hat die rein chemische Natur dieses Processes dargethan.

Andererseits ist die Electricitätserzeugung durch den Contact heterogener Körper eine nicht wegzuleugnende Thatsache, sodass es den Anschein hat, als bestünde zwischen diesen beiden Dingen ein Zusammenhang, der noch gefunden werden müsste. Auffallend ist es in der That, dass die von den verschiedensten Beobachtern gegebenen Spannungsreihen beim Contact sämmtlich mit den am leichtesten oxydirbaren Metallen beginnen (Na, K etc.) und mit den sogenannten unoxydirbaren, resp. mit den Superoxyden enden; doch erlaube ich mir nicht eine Vermuthung über diesen Punkt schon jetzt auszusprechen.

V. *Ueber das thermo-electrische Verhalten  
gedehnter Drähte; von Emil Cohn  
aus Neustrelitz.*

(Inaugural-Dissertation.)<sup>1)</sup>

Eine Untersuchung von W. Thomson über die electrodynamischen Eigenschaften der Metalle<sup>2)</sup> enthält u. a. Versuche über die Thermoströme zwischen Drähten desselben Metalls, deren einer durch angehängte Gewichte gespannt ist. Nach denselben fließen die Thermoströme bei Erwärmung der Löthstellen auf etwa 100° vom ungespannten zum gespannten (ausgeglühten) Eisen und vom gespannten zum ungespannten Kupfer und Platin.

Ferner fand Thomson, dass, wenn Eisen- und Platindrähte durch starke Belastungen eine permanente Verlängerung erlitten hatten und dann wieder entlastet wurden, der Strom nicht verschwand, sondern die Nadel über die Ruhelage hinausging und nun einen Strom von entgegengesetzter Richtung anzeigte. Er schliesst daraus, dass für diese Substanzen die Wirkung des augenblicklichen Zuges und die der permanenten Deformation entgegengesetzter Art seien, und er gibt zugleich seiner Uebersetzung Ausdruck, dass diese Regel allgemein gelte.<sup>3)</sup>

Der erste Theil dieser Versuche wurde 1867 von Le Roux in veränderter Form wiederholt.<sup>4)</sup> Die Spannung der in horizontaler Lage gehaltenen Drähte geschah durch eine Zugschraube, der Contact befand sich in einem Paraffinbad von 200—210°. Le Roux fand u. a. einen Strom vom temporär gedehnten zum nicht gedehnten Metall: bei Eisen („fil du commerce“) und Platin; vom nicht gedehnten zum gedehnten: bei Kupfer.

1) Mit Kürzungen seitens des Herrn Verfassers.

2) Philos. transact. CXLVI. p. 711 ff. 1856.

3) l. c. p. 713.

4) Ann. de chim. et phys. (4) X. p. 226 ff.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. VI.



In den Beobachtungen von Thomson und von Le Roux widersprechen sich also die für Eisen und Kupfer erhaltenen Resultate. Der letztere spricht die Vermuthung aus, dass die Ursache in der Verschiedenheit der angewandten Temperaturen liegen möge.

Mit der Absicht, den hervorgehobenen Widerspruch aufzulösen, wurde die vorliegende Arbeit unternommen. Dieser Zweck wurde zum Theil erreicht; gleichzeitig aber zeigte sich eine Reihe unerwarteter Erscheinungen, die bald das Interesse ausschliesslich in Anspruch nahmen.

Zu der Mehrzahl der Versuche diente der folgende Apparat Taf. IV Fig. 8. Die Enden des zu prüfenden, circa 1,6 m langen Drahts waren auf einer Strecke von circa 5 cm auf Eisenplatten gelöthet; mit diesen zusammen, und je mit einer dünnen Bleiplatte bedeckt, wurden sie durch Zugschrauben zwischen eisernen Backen *a* und *b* fest eingeklemmt. Von letzteren befand sich das eine Paar, *a*, fest an dem starken Holzgerüste eines Monochords; das zweite, *b*, bildete das Ende eines Eisenstabes *c*, der mittelst der Zugschraube *e* um eine stählerne Axe bei *d* gedreht werden konnte. Durch Anziehen der Schraube *e* wurde der Draht gespannt. Die Verlängerungen, die er dabei erlitt, wurden mit Spiegel und Scala beobachtet. Zur Bequemlichkeit des Beobachters, der zugleich die Ausschläge des Galvanometerst mittelst eines Fernrohrs ablesen musste, war die Methode der objectiven Darstellung gewählt. Dem Spiegel *f* gegenüber, der nahe dem Drehpunkte am Hebel *c* befestigt war, befand sich die Lichtquelle *g* in einem Gehäuse mit rechteckigem, horizontalem Spalte; über letztern war der Länge nach ein Haar gespannt, das als Index diente. Eine Convexlinse *h* zwischen Spiegel und Spalt entwarf ein Bild des letztern, das, vom Spiegel reflectirt, auf eine verticale, 70—100 cm vom Spiegel entfernte Scala *i* fiel. Der Hebel *bd* war etwa 8 cm lang. Die Verschiebungen des Lichtzeigers betrugen bei einem Versuche höchstens 20 cm, sind also den Verlängerungen des Drahtes sehr nahe proportional.

Der ausgespannte Draht war an zwei Stellen mit Heizvorrichtungen,  $k_1$  und  $k_2$ , umgeben. Er lief dort durch je ein 1 cm weites und circa 12 cm langes Glasrohr; auf diesem war ein kürzeres Glasrohr von circa 4,5 cm Durchmesser mittelst straff anschliessender Korke befestigt, die ausserdem noch von je einem engen Rohre durchbohrt waren. Indem man mittelst der letzteren einen Dampfstrom durch das äussere Rohr leitete, konnte man den innern Raum nahe auf der Temperatur des Dampfes erhalten, ohne dass der dort befindliche Draht der Einwirkung der Feuchtigkeit ausgesetzt war. — Zur Erwärmung diente regelmässig Wasserdampf; nur bei einem Versuche wurde Anilin benutzt und dadurch eine Temperatur von circa  $170^\circ$  im innern Rohre erzielt.

Innerhalb dieses Rohres berührten sich die Drähte gleichen Materials, deren einer der Spannung unterworfen werden sollte. Die Contacte wurden durch Löthung oder mittelst Quecksilber hergestellt; im letztern Falle waren die Drähte lose durch eingeschobene Korke geführt. Es wurde dafür gesorgt, dass der Contact ausschliesslich an der Löthstelle, resp. im Quecksilber stattfand, — wenn nöthig, indem über die Enden der ungespannten Drähte kurze Glasröhren geschoben wurden.

An die nicht gespannten Versuchsdrähte  $l$  schlossen sich Kupferdrähte  $m$ , die zum Galvanometer führten. Um jede Temperaturdifferenz dieser Contactstellen zu verhüten, wurden beide in ein gemeinsames Bad  $n$  von Terpentinöl getaucht. Bei  $o$  befand sich ein Spiegelgalvanometer mit astatischem Nadelpaar, bei  $p$  ein Stromunterbrecher. — Die Ausschläge des Galvanometers wurden in üblicher Weise mittelst Fernrohr und Scala beobachtet. Sie stiegen bei einer Entfernung von circa 3 m zwischen Spiegel und Scala nie bis zu 200 mm an, sodass sie unbedenklich den Stromintensitäten proportional gesetzt werden dürfen.

Mit den soeben beschriebenen Versuchen wechselten andere ab, in denen der Draht frei hängend durch an-

gehängte Gewichte gespannt wurde. Der Apparat wurde in verticale Stellung gebracht, die Schraube  $e$  nebst Zubehör entfernt. Alles Uebrige blieb ungeändert.

In der durch Taf. IV Fig. 8 veranschaulichten Weise sei ein Stromkreis gebildet aus drei Stücken eines harten Eisendrahtes von 0,6 mm Durchmesser, die in  $k_1$  und  $k_2$  aneinander gelöthet sind, nebst Galvanometer und Zuleitungsdrähten. Der mittlere, zwischen  $a$  und  $b$  ausgestreckte Draht sei vorgängig mit der höchsten Spannung in Anspruch genommen, die er bei dem folgenden Versuche erleiden soll, — sodass bleibende Deformationen während des letztern nicht mehr eintreten — und wieder entspannt.

Wird dann die Contactstelle  $k_2$  auf eine constante Temperatur von circa  $100^0$  gebracht, und der mittlere Draht durch Anziehen der Schraube gespannt, so weicht sofort die Nadel des Galvanometers aus in dem Sinne, der — wie in den Versuchen von Le Roux — einen Strom vom gedehnten zum nicht gedehnten Metalle (durch die erwärmte Contactstelle) anzeigt, und nimmt nach einigen Schwingungen einen festen Stand ein. (Dieser ist im folgenden stets gemeint, wo von „Ablenkungen“ oder „Ausschlägen“ die Rede ist.) — Erhöht man die Spannungen allmählich in messbarer Weise, so erhält man eine Reihe entsprechender, stets wachsender Ablenkungen der Magnetnadel. Hat man die grösste Spannung erreicht und geht nun denselben Weg zurück, so kehrt auch die Nadel um. Ihre Ausschläge stimmen aber nicht mit denen überein, welche vorher für dieselben Spannungen erhalten wurden; sie sind vielmehr nach dem Punkte hin, der der Spannung Null entspricht, verschoben. Erst wenn man zur völligen Entspannung zurückgekehrt ist, hat auch die Nadel die frühere Stellung wieder eingenommen. Jede Wiederholung des Versuchs — wann und mit welchen Zeitintervallen zwischen den einzelnen Beobachtungen man sie auch anstellen mag — liefert wiederum die erste Zahlenreihe für die wachsenden, die zweite für die abnehmenden Spannungen.

Dies zeigen die folgenden, aus einer sehr grossen Zahl ähnlicher herausgegriffenen Versuchsreihen, in denen die erste Zeile die Ablesungen ( $x$ ) an der verticalen Scala enthält, während die folgenden in Millimetern der horizontalen Scala die zugehörigen Ausschläge ( $y$ ) des Galvanometers geben. Grössere  $x$  zeigen kleinere Spannungen an, grössere  $y$  bedeuten stärkere Ströme vom gespannten zum nicht gespannten Eisendrahte.

## Ia.

$x$	38	34	30	26	30	34	38
$y$	249,5	264	271,5	283,5	262	253,7	249,5
$y$	249,5	263,7	271,2	282,7	260,5	252	248.

Die erste dieser Beobachtungsreihen ist durch die Curve *a* Fig. 1 dargestellt, bei der der Pfeil angibt, in welcher Reihenfolge die Ausschläge durchlaufen werden. Abscissen sind die Grössen  $(38 - x)$ , die, nach den Angaben (p. 386 und 389), den Verlängerungen proportional sind. Als Ordinaten sind die Grössen  $(249,5 - y)$  gezeichnet, sodass der absolute Werth derselben ein Maass der durch die temporäre Dehnung veranlassten Ströme ist, und ihr negatives Vorzeichen ausdrückt, dass diese Dehnung einen vermehrten Strom vom gespannten zum ungespannten oder einen verminderten Strom vom ungespannten zum gespannten Drahte zur Folge hatte.<sup>1)</sup>

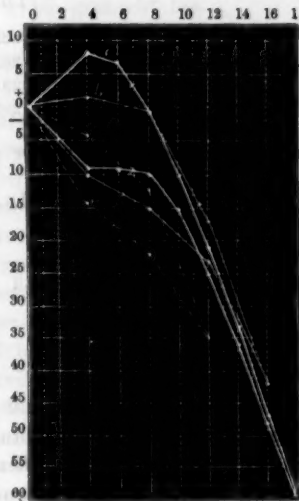


Fig. 1.

1) Ein Maass der Stromintensität selbst wäre  $(249,5 - y)$  nur dann, wenn für die Spannung 0 ( $x=38$ ) der Strom ebenfalls  $=0$  wäre, was im allgemeinen nicht der Fall ist, (vgl. p. [385] und unten p. [395] ff.).

Es werde der Kürze wegen die gebrochene Linie, welche die durch die Beobachtung gegebenen Punkte verbindet, als „Curve“, und derjenige Theil derselben, der die Beobachtungen von der Spannung Null zur Maximalspannung darstellt, als der „aufsteigende“, der andere als der „absteigende Zweig“ bezeichnet. Es heisse ferner das Gebiet der positiven Ordinaten, sowie die Richtung, in welcher sie wachsen, „positiv“.

Dehnt man die Versuchsreihen bis zu stärkern Spannungen aus, so tritt eine neue Erscheinung hinzu. Ein Versuch, mit demselben Drahte unter denselben Umständen ausgeführt, ergab:

## Ib.

<i>x</i>	38	34	30	26	22	20	30	34	38
<i>y</i>	—	—	—	—	292	267,5	251	248,5	249
<i>y</i>	249	259	264	272	291	266	249,5	247,5	248,5
<i>y</i>	248,5	258	263,5	270,2	290	—	—	—	—

ein späterer, bei noch weiter gesteigerten Spannungen:

## Ic.

<i>x</i>	21	19	17	15	13	11	9	7	5	3
<i>y</i>	205	202	196,5	196,5	196	190	181	170	158,7	146,3
<i>y</i>	206	201,5	197	197	196,3	190,5	181	170	158,7	146,3
<i>x</i>	5	7	9	11	13	15	17	19	21	—
<i>y</i>	159,5	172	184	195	205	212	213,3	209	206	—
<i>y</i>	159,7	172,7	184,5	196	205,5	212,5	214	209,7	206	—

Die Curven (Fig. 1) *b* und *c* mit entsprechendem Index stellen je eine der Beobachtungsreihen dar. In Fig. 1*b* sind die Coordinaten, wie oben (38—*x*) und (249—*y*). Bei dem Versuche 1*c* dagegen wurde die andere Contactstelle (*k*<sub>1</sub>) erwärmt, auch war die Scala vorher verschoben worden; dem entsprechend sind als Abscissen die Werthe (21—*x*), als Ordinaten (*y* — 206) gezeichnet.

Während in der Curve *a* beide Zweige mit ziemlich gleichmässiger Krümmung verliefen, wechseln hier im aufsteigenden Zweige Strecken stärksten Abfalls mit solchen

kaum merklicher Neigung. Noch complicirter gestaltet sich der absteigende Zweig. Er schneidet bereits bei einer gewissen Spannung die Abscissenaxe, tritt in das positive Gebiet ein, erreicht dort ein Maximum, ändert seine Richtung und kehrt so zum Ausgangspunkte zurück. — Geht man also z. B. in der Curve *c* von der Spannung 4 zu 0 über, und von da zu 4 zurück, so ändert sich während dieser Zeit der Strom fortwährend im gleichen Sinne. Ganz analog dem harten Eisendrahte verhält sich harter Stahldraht; nur sind bei ihm die Differenzen zwischen den beiden Zweigen merklich kleiner.

Dieselben Eisen- und Stahldrähte zeigen jedoch ein völlig verändertes Verhalten, nachdem man sie zur Rothgluth erhitzt und dadurch weich gemacht hat.

Bei mässiger Spannung entsteht hier, wie in Thomson's Versuchen, ein Strom vom ungedehnten zum gedehnten Metall. Der absteigende Zweig weicht wiederum von dem aufsteigenden nach der positiven Richtung hin ab, die hier aber zugleich die der höhern Spannungen ist. Fig. 2a stellt eine der erhaltenen Beobachtungsreihen dar. — Unterwirft man den Draht starken Spannungen, so compliciren sich auch hier die Erscheinungen und in noch höherem Grade, als bei den harten Drähten. Beide Zweige ändern die Richtung im Anfange ihres Verlaufes, der aufsteigende bei kleinen, der absteigende bei grossen Spannungen. (Fig. 2b; derselbe Draht wie in Fig. 2a).

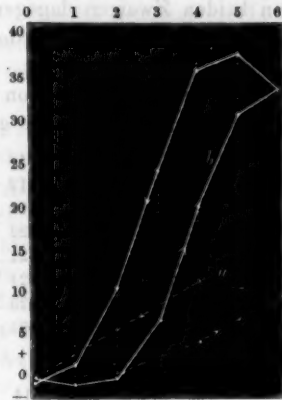


Fig. 2.

Ganz Aehnliches gilt für weichen Stahldraht. Da die Hauptrichtung des Stromes für harte und weiche Drähte sich als entgegengesetzt erwiesen hatte, wurde eine Partie

des in beiden Zuständen bereits untersuchten Eisendrahts zuerst ausgeglüht, dann durch das Drahtisen gezogen. Die Stromintensität stieg und sank hier in der unregelmässigsten Weise, ohne dass eine der beiden Richtungen sich hätte als bevorzugt erkennen lassen.

Ausser Eisen und Stahl wurde noch eine Reihe anderer Substanzen geprüft, in der Absicht, auch bei ihnen eine Divergenz des aufsteigenden und des absteigenden Zweigs nachzuweisen. Bei der grossen Mehrzahl derselben fanden sich jedoch die thermo-electrischen Effecte der Spannung überhaupt so klein, dass auf eine Untersuchung in dieser Richtung verzichtet werden musste. — Eine Ausnahme machten nur Platin und Palladium. Bei der letztern Substanz sind die durch die Dehnung erzeugten Thermosströme äusserst intensiv, stärker, als bei irgend einem der übrigen untersuchten Metalle; die Differenzen zwischen den beiden Zweigen dagegen sind so gering, dass sie der Grenze der Beobachtungsfehler sehr nahe kommen. —

Palladiumdraht von 0,6 mm Durchmesser,  
durch Hebel und Schraube gespannt. Löthstelle  $k_2$  erhitzt.

$x$	12	14	16	14
$y$	477	419	372,5	425
$y$	—	420	—	424
$y$	—	422	—	425,5
$y$	476	422	376	426
$y$	477	424	376,5	428
$y$	477	425	378	428
$y$	479	425	—	427

ferner:

$x$	10	12	13	14	15	14	13	12	10
$y$	502	447	—	394	374	397	—	450	499
$y$	499	445	417,5	394	—	395	422	449	—
$y$	—	445	—	—	—	—	—	449	—
$y$	—	446	—	—	—	—	—	449	—

Wie man sieht, verhält sich das Palladium qualitativ wie harter Eisen- und Stahldraht: der Strom fliesst vom gedehnten zum ungedehnten Metalle, und der absteigende



Zweig liegt, wie stets, auf der positiven Seite des aufsteigenden. Die Differenzen sind jedoch äusserst klein, und dies fällt um so schwerer in's Gewicht, als die Grenze der möglichen Beobachtungsfehler hier weiter gesteckt werden muss, als bei den früher mitgetheilten Versuchen. Denn bei dem raschen Ansteigen des Thermostroms, z. B. um 50 Scalentheile zwischen 12 und 10, d. h. für eine Verschiebung des Lichtzeigers um 2 cm, musste sich bereits ein sehr kleiner Einstellungsfehler an der verticalen Scala bemerkbar machen.

In hohem Grade störend wirkten ferner die Contactstellen Palladium-Kupfer, die sich gegen ungleichmässige Erwärmung so empfindlich zeigten, dass eine grosse Zahl von Beobachtungsreihen verworfen werden musste. — Alle überhaupt brauchbaren Versuchsreihen, zu verschiedenen Zeiten und mit Drähten von verschiedener Dicke angestellt, haben das vorstehend mitgetheilte Resultat ergeben. Es ist aber nicht gelungen, solche Reihen zu erhalten, die dasselbe besser, als die mitgetheilten zur Evidenz brächten.

Platindraht von 0,55 mm Durchmesser gab Ströme vom gedehnten zum nicht gedehnten Metalle bis zum Betrage von 30 Scalentheilen. Abweichungen der beiden Zweige konnten nicht constatirt werden; sie steigen also, wenn vorhanden, bei weitem nicht zu der Höhe an, die sie bei Eisen- und Stahldrähten erreichen.

Bei allen jetzt noch zu erwähnenden Substanzen musste ich mich wegen der Kleinheit der beobachteten Effecte darauf beschränken, die Richtung des Thermostroms festzustellen.

Dieselbe fand sich für Kupfer: vom gedehnten zum ungedehnten Drahte, — übereinstimmend mit Thomson's und im Widerspruche mit Le Roux's Versuchen. Das gleiche Resultat gaben: Drähte von 0,56 und solche von 1,1 mm Durchmesser; ferner: käuflicher, weicher, durch Ziehen gehärteter, durch Glühen und Ablöschen weich gemachter Draht. Mit Rücksicht auf die Vermuthung von

Le Roux (s. p. 386) wurde endlich noch ein Versuch bei  $170^{\circ}$  angestellt, indess mit demselben Erfolge. Die abweichenden Beobachtungen Le Roux's sind also, soweit sie das Verhalten des Kupferdrahts betreffen, nicht erklärt. — Ausserdem wurden noch Silber (Durchmesser 0,35 und 0,8 mm), Neusilber (Durchmesser 0,8 mm) und Zink (Durchmesser 0,86 mm) untersucht. Stromrichtung vom gedehnten zum nicht gedehnten Silber und Neusilber, vom nicht gedehnten zum gedehnten Zink, wie zum Theil bereits Le Roux fand.

#### Discussion der Beobachtungen.

Der Einfachheit wegen ist im Vorstehenden angenommen, dass man die Spannungen von Null bis zu einem vorher bereits angewandten Maximum wachsen lasse, dann zu Null zurückkehre und diesen *Cyclus* wiederhole. Geht man statt dessen von einer beliebigen Spannung  $a$  aus, schreitet bis zu einer beliebigen Spannung  $b$  — unterhalb jenes Maximums — fort, kehrt zu  $a$  zurück und wiederholt diese Operationen, so vereinigen sich beide Curvenzweige jetzt selbstverständlich schon in  $a$  und  $b$ . Gleichzeitig ändern aber auch die zwischenliegenden Punkte ihren Ort; die ganze Curve zieht sich zusammen.

Das allgemeine Resultat der Beobachtungen lautet daher:

„Die Intensität — als eine durch Null hindurch veränderliche Grösse betrachtet — des *Thermostromes* zwischen gedehnten und ungedehnten Drähten desselben Metalls hängt, abgesehen von allen permanenten Eigenschaften derselben, nicht nur von der gegenwärtigen Spannung der erstern ab, sondern ausserdem, in sehr verschiedenem Grade, je nach dem benutzten Material, von den oberen und unteren Grenzen, zwischen denen seit der letzten völligen Entspannung die Spannungen variirt haben. — Bestimmend ist jedoch nur die Reihenfolge, in der diese Spannungen wirkten, nicht die Zeit, vor welcher oder

während welcher dies geschah. — Der Sinn dieser Abhängigkeit ist im Bereich der Beobachtungen stets derselbe, und zwar so, dass, wenn man sich ein Thermo-Element gebildet denkt aus zwei gleichen Drähten, durch gleiche Gewichte gespannt, deren einer  $\alpha$  zuletzt vorher ein grösseres, deren anderer  $\beta$  ein kleineres Gewicht getragen hat, der Strom jedesmal von  $\beta$  nach  $\alpha$  fliesst.

Bei Eisen und Stahl können die vorangegangenen Spannungen selbst den Sinn beeinflussen, in dem sich der Thermostrom bei zu- oder abnehmender Spannung ändert. Von einer bestimmten Richtung desselben kann daher bei diesen Materialien in strenger Bedeutung nicht gesprochen werden. Versteht man darunter die Richtung des Stromes, der bei den ersten schwachen Dehnungen entsteht, so ist sie entgegengesetzt für die harten und weichen Drähte, und daraus erklärt sich der Widerspruch zwischen den Beobachtungen von Thomson und denen von Le Roux.“

In der Einleitung wurde ein Einfluss erwähnt, den nach Thomson's Beobachtungen eine vorhergegangene permanente Verlängerung des Drahts auf alle spätern Versuche mit demselben Material ausübt. Dieser Umstand blieb bei der vorliegenden Untersuchung ausser Betracht. Für die graphische Darstellung folgt daraus, dass in jeder Figur die Lage des wahren Nullpunkts der Ordinaten unbekannt ist, und folglich die der verschiedenen Curven zueinander.

Ich gehe nun zu den Versuchen über, die angestellt wurden, um etwaige unbekannte Fehlerquellen aufzufinden, resp. die beobachteten Thatsachen auf bekannte Gesetze zurückzuführen.

Zunächst ergaben mehrfache Vergleichen von Beobachtungen, die an gleichem Material einerseits mit dem Apparate (Taf. IV Fig. 8), andererseits mittelst spannender Gewichte erhalten wurden, dass die Methode, nach welcher die Spannungen hergestellt und gemessen wurden, ohne jeden Einfluss ist. Das Gleiche gilt von der Anordnung

der Contacte. — Sodann konnte von irgend einer Trägheit oder Reibung im Apparate nicht wohl die Rede sein. Bei der verticalen Aufhängung war der Draht vollkommen frei; bei der Spannung mittelst Hebel und Schraube wurden direct die Längen der Drähte beobachtet. Eine derartige Fehlerquelle hätte überdies nur eine Abweichung des absteigenden Zweiges nach der Seite der grösseren Spannungen hin veranlassen und somit einen Theil der Erscheinungen erklären können, die an den weichen Drähten beobachtet wurden.

Auch in einer Zähigkeit des Drahtes selbst, ähnlich der, welche die elastische Nachwirkung bedingt, konnte die Ursache nicht gesucht werden. Dagegen sprach einmal wiederum der Sinn der Abweichung bei den harten Drähten, andererseits ihre völlige Unabhängigkeit von der Zeit. — Dieselbe wurde wiederholt bei verschiedenem Material und verschiedenen Arten der Spannung constatirt.

Hier ein Beispiel. Dasselbe ist am Schlusse einer Beobachtungsreihe enthalten, die hier vollständig angeführt wird, weil sie geeignet ist, allgemein die Abhängigkeit des Stroms von der vorhergegangenen Belastung nochmals, und zwar besonders deutlich, zu zeigen. Es wurde nämlich nur bei einer Spannung beobachtet (dieselbe befindet sich am Kopfe der Tabelle); zwischen je zwei Beobachtungen dagegen der Draht derjenigen abweichenden Spannung  $s$  unterworfen, welche die erste Reihe anzeigt. Die zweite Reihe enthält den Stand der Nadel  $a$ , die dritte die Zeit der Beobachtung  $t$ , die vierte die Ruhelage  $r$  der Nadel.

Harter Eisendraht, verticale Belastung 5 kg.

<i>s</i>	25 kg	0	10	0	15	0	20	0	25		0
<i>a</i>	202	217,5	207,5	219	204	218	204	218,5	203	213,5	229
<i>t</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	1h 20m	3h 15m	—
<i>r</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	213	224	—

Von 1<sup>h</sup> 20<sup>m</sup> bis 3<sup>h</sup> 15<sup>m</sup> hatte der Draht, ohne berührt zu werden, 5 kg getragen. Wie man sieht, hatte sich in der Zwischenzeit die Ruhelage der Nadel (bei geöffnetem

Stromkreise) und damit die Angabe für „5 kg bei vorangegangener Belastung mit 25 kg“ um 11 Scalentheile verlegt. Eine momentane Entlastung brachte aber sofort die frühere Differenz von 15,5 Scalentheilen hervor.

Von Interesse mag noch die folgende Beobachtungsreihe sein, die sich auf denselben Eisendraht bezieht.

Spannung 4.

<i>s</i>	7	6	5	3	2	1	0
<i>a</i>	209	209,3	209,2	195,3	190,7	189,5	189,5
<i>s</i>	1	2	3	5	6	7	—
<i>a</i>	—	189,5	189,5	203,5	209	210,2	—

Sie zeigt, dass, solange man nach höheren Spannungen nicht unter die actuelle Spannung (4) hinabgeht, nur die höchste vorangegangene Spannung (7) massgebend ist; und umgekehrt nur die niedrigste (0), solange man die actuelle Spannung nach vorangegangenen geringeren Spannungen nicht überschreitet.

Auch von der Zeit, während welcher der Draht der höhern Spannung ausgesetzt war, ist die beobachtete Differenz unabhängig. Stets bewirkt eine momentane Entlastung (oder Verringerung der Belastung) eine veränderte Einstellung im angegebenen Sinne. Sind zum Spannen Gewichte benutzt, so genügt es, dieselben für einen Augenblick mit der Hand zu unterstützen, um, nachdem man die Hand zurückgezogen, den Ausschlag zu erhalten, der einer vorhergegangenen Entlastung entspricht.

Um zu erkennen, ob etwa die vorangegangenen Ströme selbst von irgend welchem Einflusse seien, wurde eine Beobachtungsreihe gemacht, bei welcher während jeder Spannung oder Abspannung der Stromkreis geöffnet war. Es ist die zweite der oben (p. 389) unter Ia angeführten Reihen, während die erste, wie sonst, bei stets geschlossenem Kreise ausgeführt wurde. Beide zeigen die beste Uebereinstimmung.

Eine Beeinflussung der Beobachtungen im allgemeinen hätte ferner stattfinden können durch eine Erwärmung beim

Spannen. Dieser Einfluss verschwand, wenn vorhanden, jedenfalls in kürzester Zeit; denn die Nadel nahm nach wenigen Schwingungen eine feste Stellung ein, in der sie unter sonst günstigen Umständen während 5 Minuten fest verharrte.

Die Aenderung des Leitungswiderstandes konnte sich, selbst wenn sie bis zu mehreren Procenten des Betrags anstieg, nicht wohl bemerklich machen, da der ganze Widerstand des gespannten Drahts nur einen sehr kleinen Theil vom Gesamtwiderstande des Stromkreises ausmachte. — Es wurde gleichwohl eine besondere Untersuchung dieses Gegenstands (an hartem Eisendrahte) unternommen, in der Hoffnung, irgend welche Analogien mit den für die Thermostrome beobachteten Thatsachen aufzufinden. Es ergab sich bei steigenden Spannungen eine gleichförmige Zunahme des Widerstands, und zwar in einem höhern Betrage, als die Verlängerung des Drahts und die damit verbundene Quercontraction (das Verhältniss beider =  $\frac{1}{3}$  gesetzt) für sich allein bewirken mussten<sup>1)</sup>, aber keine Spur einer Abhängigkeit von dem vorhergegangenen Zustande stärkerer oder geringerer Spannung.

Alle im Vorangehenden angeführten Versuche, eine Beziehung zwischen den beobachteten Thatsachen und irgend welchen andern Eigenschaften der untersuchten Materialien aufzufinden, ergaben rein negative Resultate. — Etwas anderes gilt von einer letzten Classe derartiger Versuche, die daher einer ausführlicheren Besprechung bedarf. — Es musste auffallen, dass die Erscheinung, die oben als Divergenz des aufsteigenden und des absteigenden Zweiges bezeichnet ist, vorzugsweise, oder, wenn man die den Palladiumdraht betreffenden Beobachtungen nicht als beweiskräftig ansieht, ausschliesslich bei denjenigen Metallen, Eisen und Stahl, sich zeigt, welche in hervorragender Weise der magnetischen Erregung fähig sind.

1) Wie bereits von Mousson beobachtet wurde; vgl. Wied. Galv. I., § 207.

Nun ist bekannt, u. a. aus Versuchen von Thomson<sup>1)</sup>, dass das thermo-electrische Verhalten des Eisens durch Magnetisirung geändert wird; andererseits wird durch Dehnung das magnetische Moment eines Eisen- oder Stahlstabs beeinflusst. Letzteres kann in zweierlei Weise geschehen: Zunächst kann auch der unmagnetische Stab oder Draht, wenn er sich unter der Einwirkung äusserer magnetischer Kräfte befindet, durch die mit dem An- und Abspannen verbundenen Erschütterungen magnetisch werden. Es fand sich jedoch, dass derartige Einwirkungen für die vorliegende Untersuchung nicht in Betracht kamen; Versuche, in denen der Draht *ceteris paribus* parallel und senkrecht zum magnetischen Meridian gestellt wurde, ergaben völlig identische Resultate. — Es blieb die zweite Möglichkeit, dass die Drähte bereits beim Beginn des Versuches magnetisch waren, und dass, gemäss den Beobachtungen von Matteucci, Wertheim, Villari<sup>2)</sup>, das magnetische Moment derselben einzig und allein durch die Spannungen und Entspannungen geändert wurde. Dass dies in der That der Fall war, zeigten die wenngleich meistens sehr schwachen Inductionsströme, die beim plötzlichen Be- oder Entlasten in einer übergeschobenen Spirale entstanden. Es ergab sich daher die Frage: ob die beobachtete Divergenz zur Voraussetzung habe, dass der untersuchte Draht von vornherein magnetisch sei, und ob diese auffällige thermo-electriche Erscheinung jedesmal von entsprechenden Aenderungen des magnetischen Verhaltens begleitet sei.

Eine Antwort auf den letztern Theil der Frage hätte nur aus einer quantitativen Untersuchung der Veränderungen gewonnen werden können, die das magnetische Moment eines Drahts durch seine Dehnung erleidet. Eine solche erschien aussichtslos.

Zu einer negativen Entscheidung wäre es ferner hin-

---

1) l. c. § 134 ff.

2) Vgl. Wied. Galv. II., § 499.



reichend gewesen, die erwähnte Divergenz an einem unmagnetischen Material nachzuweisen. Dies in völlig befriedigender Weise zu thun, ist nicht gelungen. Die Divergenz wurde, ausser bei Eisen und Stahl, nur noch bei Palladium beobachtet, und dort ist sie, wie die Zahlen (p. 392) zeigen, äusserst klein. — Eisendrähte selbst in unmagnetischem Zustande herzustellen und zu untersuchen, zeigte sich unausführbar. Selbst frisch ausgeglühte und mit grösster Vorsicht in den Apparat eingefügte Drähte erwiesen sich beim Spannen als magnetisch.

Ist somit ein directer Beweis für oder wider die Annahme, dass die beobachteten Erscheinungen wesentlich durch gleichzeitige Aenderungen des magnetischen Moments bedingt seien, nicht erbracht, so sind doch Anzeichen vorhanden, die gegen eine solche enge Verknüpfung beider Vorgänge zu sprechen scheinen.

Zunächst ist zu bemerken, dass die Aenderungen des magnetischen Moments durch Zug, gemessen durch die erzeugten Inductionsströme, bei Stücken des gleichen Materials und bei gleich starker und thunlichst gleich schneller Belastung in den weitesten Grenzen schwankten; im Gegensatz dazu zeichnen sich die thermo-electrischen Erscheinungen durch vollendete Regelmässigkeit aus.

Sodann würde man, wollte man einen solchen Zusammenhang statuiren, annehmen müssen, dass das thermo-electrische Verhalten eine ungemein feine Probe auf jede Aenderung des magnetischen Zustands sei, (weit empfindlicher, als irgend eine bekannte Methode sie liefert). Diese Annahme wäre im Widerspruch mit directen, hierüber angestellten Versuchen. Stücke der früher untersuchten Drähte wurden in der oben beschriebenen Art gespannt und entspannt, und die entstehenden Thermoströme beobachtet. Sodann wurden sie im Apparate selbst der Einwirkung von permanenten Magneten oder von Magnetisirungsspiralen, durch welche ein starker Strom floss, unterworfen, und theils während der Einwirkung der magnetisirenden Kräfte, theils nach Aufhebung derselben

von neuem untersucht. — Hierbei zeigte harter Stahldraht keine merklichen Veränderungen, selbst nachdem er bis zu dem Grade magnetisirt war, dass die Pole, der eine unmittelbar neben der erhitzten Contactstelle, durch aufgestreute Eisenfeile sichtbar gemacht werden konnten. — Weicher Eisendraht, neben den (die Pole den Contactstellen gegenüber) in abwechselnden Versuchen zwei kräftige Stabmagnete gelegt wurden, zeigte zwar, wie zu erwarten war, merkliche Aenderungen des thermo-electrischen Verhaltens; aber gerade die Differenzen zwischen den Zahlen des aufsteigenden und des absteigenden Zweigs wurden davon nicht berührt.

Erst als der Draht mit Hülfe einer Spirale und vier grosser Bunsen'scher Elemente magnetisirt wurde, ergab sich ein völlig veränderter Verlauf der Erscheinungen.

Ein sicheres Urtheil darüber, welche Bedeutung auf dem hier behandelten Gebiete den magnetischen Eigenschaften der Metalle zukommt, werden erst spätere Untersuchungen gewähren können. Nach den bisherigen Beobachtungen muss die Annahme als möglich zugelassen werden, dass die beschriebenen thermo-electrischen Erscheinungen nur bei vorgängig magnetisirten Drähten auftreten. In die Zusammenfassungen der Beobachtungen ist eine hierauf bezügliche Clausel nur der Kürze wegen nicht aufgenommen.

Wie bereits p. 395 ausgesprochen wurde, folgt aus den Versuchen, dass Drähte von gleichem Material, durch gleiche Gewichte gespannt, die seit ihrer letzten Entspannung verschieden hohen Spannungen ausgesetzt waren, ein Thermoelement bilden, in welchem der Strom vom vorher schwächer gespannten zum vorher stärker gespannten Drahte fliesst. Dieses Resultat wurde durch einige directe Versuche an harten und weichen Eisendrähten bestätigt. Es diente dazu die folgende Modification der frühern Versuchsanordnung (s. Fig. 9): Zwei Drähte  $\lambda$  und  $\rho$  der betreffenden Substanz hingen vertical nebeneinander, jedoch

ohne sich zu berühren. Sie waren an einer Stelle von einer Heizvorrichtung  $k$ , wie sie oben beschrieben, umgeben. Innerhalb derselben wurde der Contact durch eine kurze Quecksilbersäule vermittelt. Die letztere ruhte auf einem eingeschobenen Kork, durch welchen die Drähte hindurchgingen. Die Spannung geschah durch angehängte Gewichte. Etwa  $\frac{1}{2}$  m oberhalb der Heizvorrichtung waren Drähte von demselben Material angelöthet, die in der früher angegebenen Weise die Verbindung mit dem Galvanometer herstellten. — Beide Drähte ( $\lambda$  und  $\varrho$ ) waren während der Beobachtungen mit gleichen Gewichten belastet; vor jeder Beobachtung erhielt einer derselben entweder durch ein hinzugefügtes und sofort wieder entferntes Gewicht eine vorübergehende Mehrbelastung, oder er wurde durch Unterstützung mit der Hand für einen Moment entlastet. — Nachstehende Versuchsreihen zeigen das Schema der Beobachtungen.

#### Ausgeglühter Eisendraht.

Belastung 4 kg. — Stromkreis offen: 212.

Vorhergegangene Belastung in kg		Ausschlag des Galvanometers.			
$\lambda$	$\varrho$	nach $\frac{1}{2}$ Stunde			
9	9	227	226	226	226
0	9	212	212	—	211
0	0	225	226	—	225
9	0	239	239	—	241

Grössere Zahlen bedeuten einen Strom von  $\varrho$  durch das Quecksilber nach  $\lambda$ . — Die Ausschläge für (9,9) und (0,0) sind, wie es der Fall sein musste, gleich; dass sie nicht mit der Ruhelage (212) zusammenfallen, erklärt sich aus einer Ungleichheit der beiden Drähte, die nach dem Ausglühen zur Herstellung einer leitenden Oberfläche mit Schmirgelpapier abgerieben werden mussten. — Von diesem mittlern Ausschlag weichen diejenigen für (0,9) und (9,0) um gleich viel nach beiden Seiten ab, und zwar in dem verlangten Sinne.

Wenn man für erwiesen hält, dass die im Vorstehenden dargelegten Erscheinungen nicht durch Zufälligkeiten der Versuchsanordnung oder Beobachtungsmethode, sondern durch die Eigenschaften des untersuchten Materials selbst veranlasst sind, und wenn man ferner annimmt, dass dieselben nicht durch magnetische Eigenschaften des letztern bedingt sind, so wird man sie in allgemeiner Fassung folgendermassen beschreiben können:

„Ein gespannter Draht verhält sich, *ceteris paribus*, verschieden, je nachdem er vorher schwächer oder stärker gespannt war; und diese Verschiedenheit dauert bis zur nächsten Aenderung der Spannung.“

In dieser Allgemeinheit formulirt, finden sich die Ergebnisse der Untersuchung in Uebereinstimmung mit Beobachtungen von W. Thomson über Torsionsschwingungen gespannter Aluminiumdrähte.<sup>1)</sup>

Andere Beobachtungen, die sich in irgend einen Zusammenhang mit den meinigen bringen lassen, sind mir nicht bekannt.<sup>2)</sup>

Physik. Institut der Univ. Strassburg, 2. Mai 1878.

## VI. *Zur Theorie des Mikrophons;* *von Hermann Aron.*

Das Mikrophon beruht bekanntlich darauf, dass Vibrationen in denselben Aenderungen des Widerstandes hervorrufen, wodurch Stromschwankungen entstehen, die man mittelst eines Telephons wahrnimmt. Es soll im Folgenden der Fall behandelt werden, dass die Widerstandsschwankungen unendlich klein gegen den Gesamtwiderstand

1) Phil. mag. (IV.) XXX. p. 64, unter c.

2) Nach dem Abschluss der vorliegenden Untersuchung ist im Maiheft des Philosophical Magazine eine Arbeit von von Tunzelmann erschienen, welche denselben Gegenstand behandelt, deren Resultate jedoch mit den hier mitgetheilten nicht übereinstimmen.

sind, und es soll ferner die Rückwirkung der schwingenden Platte auf die Leitung, wodurch jedenfalls nur Stromwellen, die gegen die ursprünglichen von geringer Stärke sind, entstehen, vernachlässigt werden. Die Gleichung, die den Vorgang darstellt, wird alsdann:  $JW = E - Q \frac{dJ}{dt}$ .

Hier bedeutet  $E$  die electromotorische Kraft der angewandten Kette,  $W$  den Widerstand,  $J$  die Stromintensität und  $Q$  das electrodynamische Potential der Schliessung auf sich.

Wir setzen nun  $W = W_0 + w$ ,  $J = J_0 + i$ ;  $W_0$  und  $J_0$  bedeuten Widerstand und Stromstärke im Ruhezustande,  $w$  und  $i$  deren Schwankungen während der Vibrationen;  $w$  und  $i$  sind gemäss unserer Annahme kleine Grössen. Unsere Gleichung wird nach dieser Substitution:

$$(J_0 + i)(W_0 + w) = E - Q \frac{d(J_0 + i)}{dt}.$$

Berücksichtigen wir, dass  $J_0 W_0 = E$ , dass  $i w$  eine kleine Grösse zweiter Ordnung ist, die wir im Vergleich mit denen erster Ordnung vernachlässigen wollen, und dass  $\frac{d(J_0 + i)}{dt} = \frac{di}{dt}$  ist, so nimmt unsere Gleichung die Form an:

$$(1) \quad J_0 w + W_0 i + Q \frac{di}{dt} = 0.$$

An diese Gleichung können wir folgende Bemerkung knüpfen. Sind  $w_1$  und  $i_1$ , ebenso  $w_2$  und  $i_2$  zwei Wellensysteme, die der Gleichung genügen, so genügt ihr auch  $w_1 + w_2$  und  $i_1 + i_2$ ; das heisst, die verschiedenen Wellensysteme superponiren sich, ohne sich gegenseitig zu stören. Diese Eigenschaft muss das Mikrophon nothwendig haben, wenn die meisten Einwirkungen auf dasselbe sich nicht ganz oder zum grossen Theil als Geräusche äussern sollen; sie folgte aber aus der Annahme sehr kleiner Widerstandsänderungen im Verhältniss zu dem Gesamtwiderstand, weil dadurch die Gleichung linear wurde; wir sehen somit, dass die Erfüllung dieser Bedingung auch praktisch für die gute Wiedergabe eines Klanges nothwendig ist.

Zerlegen wir nun jede Vibration in Summanden gemäss der Fourier'schen Reihe, so brauchen wir nur die einzelnen Summanden zu behandeln. Demgemäss sei  $w = A \sin \frac{t}{T} 2\pi$ , die zugehörige Stromwelle sei  $i = B \sin \left( \frac{t}{T} 2\pi + \delta \right)$ , sodass wir die Phasenänderung  $\delta$  annehmen; dies, in die Gleichung (1) eingesetzt, ergibt:

$$J_0 A \sin \frac{t}{T} 2\pi + W_0 B \sin \left( \frac{t}{T} 2\pi + \delta \right) + \frac{2\pi Q B}{T} \cos \left( \frac{t}{T} 2\pi + \delta \right) = 0.$$

Entwickeln wir links nach  $\sin \frac{t}{T} 2\pi$  und  $\cos \frac{t}{T} 2\pi$  und setzen deren Factoren einzeln gleich 0, so erhalten wir zwei Gleichungen für  $B$  und  $\delta$ :

$$J_0 A + W_0 B \cos \delta - \frac{2\pi Q B}{T} \sin \delta = 0,$$

$$W_0 B \sin \delta + \frac{2\pi Q B}{T} \cos \delta = 0.$$

Aus der letzten Gleichung folgt, dass:

$$(2) \quad \operatorname{tg} \delta = - \frac{2\pi Q}{W_0 T}.$$

Die Phasenänderung ist also um so grösser, je kleiner  $T$ , das heisst je höher der Ton ist; für die Amplitude findet man:

$$(3) \quad B = \frac{A J_0 \cos \delta}{W_0} \quad \text{oder auch} \quad B = \frac{A E}{W_0^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4\pi^2 Q^2}{W_0^2 T^2}}}.$$

Aus dieser Formel folgt, dass nicht alle Amplituden in gleichem Maasse geändert werden, sondern sie werden verhältnissmässig kleiner für Töne, für die  $\frac{4\pi^2 Q^2}{W_0^2 T^2}$  grösser ist; dies wird aber kleiner für grössere  $T$ , d. h. je höher der Ton ist, desto geringer wird seine Amplitude; und dies ist um so mehr der Fall, je grösser  $\frac{4\pi^2 Q^2}{W_0^2}$  ist, d. h. je kleiner der Widerstand, und je grösser  $Q$ , das electro-

dynamische Potential ist; grosse Rollen, insbesondere mit Eisenkernen, wirken also nachtheilig ein.

In seiner Arbeit „Telephon und Klangfarbe“<sup>1)</sup> zeigte Hr. Helmholtz, dass es auch beim Telephon auf den Ausdruck  $\frac{4\pi^2 Q^2}{W_0^2 T^2}$  ankommt, aber gerade in umgekehrtem Sinne, sodass beim Telephon die höheren Töne den tieferen gegenüber begünstigt werden; es ergibt sich also das eigenthümliche Resultat, dass im Telephon die Klangfarbe erhöht, im Mikrophon dagegen vertieft wird.

Es lässt sich nun eine Combination vom Telephon mit dem Mikrophon herstellen, bei der überhaupt die electriche Uebertragung keine Veränderung der Klangfarbe bewirkt. Diese Combination soll zum Geben dienen, während als Empfänger ein Telephon in der üblichen Weise benutzt wird. Als Gleichung für die mit Hülfe eines solchen Systems erregten Stromwellen findet man gemäss der obigen Betrachtungsweise, wenn man noch mit  $M$  die Schwankung des magnetischen Moments des Magneten im Telephon des Gebers bezeichnet:

$$J_0 w + W_0 i = -\frac{dM}{dt} - Q \frac{di}{dt},$$

und setzt man:

$$w = A \sin \frac{t}{T} 2\pi, \quad M = B \sin \frac{t}{T} 2\pi, \quad i = C \sin \left( \frac{t}{T} 2\pi + \delta \right),$$

so erhält man zur Bestimmung von  $C$  und  $\delta$  folgende Gleichungen:

$$\frac{2\pi}{T} Q C \sin \delta - W_0 C \cos \delta = J_0 A,$$

$$W_0 C \sin \delta + \frac{2\pi}{T} Q C \cos \delta = -\frac{2\pi}{T} B,$$

woraus folgt:

$$C \sin \delta = \frac{\frac{2\pi}{T} (J_0 A Q - W_0 B)}{W_0^2 + \frac{4\pi^2}{T^2} Q^2}, \quad C \cos \delta = -\frac{J_0 W_0 A + \frac{4\pi^2}{T^2} B Q}{W_0^2 + \frac{4\pi^2}{T^2} Q^2}.$$

1) Wied. Ann. V. p. 448. 1878.



Wählt man die Verhältnisse so, was auf verschiedene Weise geschehen kann, dass:

$$J_0 A Q - W_0 B = 0 \text{ ist, so ist } \delta = 0 \text{ und } C = -J_0 A.$$

Durch die electriche Uebertragung tritt also weder eine Aenderung der Phase noch der Klangfarbe ein.

Charlottenburg, im December 1878.

## VII. Uebertragung hoher Töne durch das Telephon; von Eduard Hagenbach.

Die Theorie des Bell'schen Telephons ist in den wesentlichen Punkten durch die Untersuchungen der Herren E. Du Bois-Reymond, L. Hermann, H. F. Weber und Helmholtz aufgeklärt worden; dabei wurde stets vorausgesetzt, dass die Ausbiegungen der schwingenden Eisenlamelle einerseits den Amplituden der Luftschwingungen und andererseits den zeitlichen Schwankungen des electromagnetischen Potentials der magnetischen Massen im Telephon proportional seien. Es ist nun aber nicht durchaus selbstverständlich, dass eine steife Eisenplatte, selbst wenn sie dünn ist, den auf sie einwirkenden Kräften mit unbedingtem Gehorsam folge. Bei einer weichelastischen Membran, z. B. einem dünnen Kautschukhäutchen, wo die eigene Elasticität selbst bei merklichen Ausschlägen nur unbedeutend wirkt und somit ausser Betracht fällt, wo auch die zu bewegend Masse und die zu überwindende innere moleculare Reibung verhältnissmässig klein sind, lässt sich ein so vollkommenes Nachgeben leicht begreifen; nicht so bei hartelastischen Körpern mit grossem Elasticitätsmodul. Bei solchen Körpern wird es schon mehr Umstände und mehr Zeit erfordern, um sie in Schwingung zu versetzen; auch wissen wir, dass hartelastische

Platten eine beschränkte Zahl von Eigentönen haben, deren Schwingungszahlen einerseits von den Dimensionen, den Elasticitäts- und den Dichtigkeitsverhältnissen der Platte abhängen, und andererseits von der Art, wie sich die Platte beim Schwingen in einzelne, sich entgegengesetzt bewegend Abtheilungen zerlegt. Die Zahl der Partialtöne kann zwar besonders bei dünnen Platten sehr gross werden, und die Schwingungszahlen können, wenn einmal die Zahl der Abtheilungen bedeutend ist, verhältnissmässig nahe bei einander liegen, doch werden sie nie stetig in einander übergehen. Die hier erwähnten Einflüsse der innern Trägheit und eigenen Elasticität nehmen mit der Grösse des Ausschlags zu und ab und verschwinden für unendlich kleine Ausschläge. Wir können somit sagen, dass die Eigenschaft der dünnen unelastischen Membranen, jeder Einwirkung sogleich und vollkommen zu entsprechen, auch den hartelastischen Körpern zukomme, falls die Ausschläge verschwindend klein sind. Dass nun beim Telephon die Ausschläge klein sind, steht ausser Zweifel<sup>1)</sup>, im grossen und ganzen schwingt also die Eisenlamelle des Telephons nach Art einer weichen Membran, und darauf beruht die so überraschende Wirkung des Telephons bei der Uebertragung verschiedener Klänge; allein macht sich nicht dennoch der Einfluss der Steifigkeit der Platte bei einigen Nebenumständen und Unvollkommenheiten dieses Apparats geltend? das ist eine Frage, die durch die nachfolgende kleine Untersuchung eine Antwort erhalten soll.

Wenn man verschiedene Bell'sche Telephone zum Uebertragen der Töne vollklingender Stimmgabeln benutzt, so kommt es einem vor, dass für einzelne Stimmgabeln bestimmte Telephone gleichsam eine Art Vorliebe haben und ihre Töne verhältnissmässig besser übertragen; es ist das jedoch ein Experiment, bei dem das subjective Urtheil

1) Darüber zu vergleichen: J. Bosscha. Archives Néerlandaises. Tome XIII. p. 247. — H. Dufour. Bull. de la Soc. Vaud. Sc. Nat. Vol. XV. No. 79. p. 273.

so viel mitspricht, dass es nicht wohl gestattet ist, daraus bestimmte Folgerungen zu ziehen. Anders gestaltet sich die Sache, wenn man zur Tonerzeugung die bekannten König'schen Klangstäbe anwendet, welche zur Bestimmung der obern Grenze der Hörbarkeit dienen. Man hat dann gewöhnlich nicht nur zwischen besserer und schlechterer Uebertragung, sondern zwischen Hören und Nichthören zu entscheiden.

Die Versuche wurden mit Bell'schen Telephonen angestellt, die ich von Hrn. M. Hipp bezogen hatte, und in welche verschiedene Platten, deren Dicken zwischen 0,12 und 0,18 mm variirten, eingesetzt werden konnten. Die beiden, durch Leitungsdrähte verbundenen Telephonstationen waren so weit von einander, dass ein directes Hören der angeschlagenen Klangstäbe nicht stattfand. Auf der Abgabestation wurde ein Klangstab angeschlagen, und das Telephon so gut wie möglich demselben genähert; auf der Empfangsstation wurde das Telephon an das Ohr gehalten und dann notirt, ob der Ton deutlich, schwach, ganz schwach oder gar nicht gehört wurde. Um die subjective Beurtheilung des Resultats so gut wie möglich zu beseitigen, waren abwechselungsweise ich selbst und Hr. stud. Alb. Riggenbach mit dem Ohr an dem Telephon, jeder schrieb seine Beobachtungen, ohne von denen des andern etwas zu wissen, auf ein Blatt; und nur, wenn die beiderseitigen Resultate stimmten, wurden sie als brauchbare Beobachtungen notirt.

Die zehn Klangstäbe, die ich anwandte, gaben in jeder Octave die Töne des Duraccords und gingen vom fünfgestrichenen bis zum achtgestrichenen *c* nach der Chladni'schen Stimmung, die bekanntlich den König'schen Apparaten zu Grunde gelegt ist. Der längste Klangstab mit dem tiefsten Ton liefert 4096 Schwingungen (8192 vibrations simples), der kürzeste Klangstab mit dem höchsten Ton liefert 32768 Schwingungen (65536 vibrations simples). Ohne Anwendung des Telephons liegt die Grenze der Hörbarkeit zuweilen schon beim siebengestrichenen *c*, häufig

beim siebengestrichenen *c*, bei Kindern und jungen Leuten öfters erst beim siebengestrichenen *g*; für das Hören des achtgestrichenen *c* kenne ich aus meiner Erfahrung nur einen Fall. Wir können also sagen, dass die Grenzen der Hörbarkeit in runder Zahl zwischen 15 000 und 35 000 Schwingungen liegen. Die Tyndall'sche empfindliche Flamme reagirt sehr stark auf alle diese hohen Töne; die Schwingungen finden also statt, die Luft pflanzt sie fort, und nur das Ohr nimmt sie nicht wahr.

Werden nun die scharfen Töne dieser Klangstäbe durch das Telephon befördert, so merkt man gleich, dass die Grenze der Hörbarkeit bedeutend tiefer liegt. Versuche, die mit einer Serie verschiedener Telephone angestellt wurden, haben mich nie einen höhern Ton als das sechsgestrichene *c* wahrnehmen lassen, zuweilen lag die Grenze schon zwischen dem fünfgestrichenen *c* und *e*. Ich bemerke bei dieser Gelegenheit, dass man den dumpfen, stets gleich hohen Ton des Anschlags, der wohl der Eigenton des Hammers ist, unter allen Umständen wahrnimmt, also auch, wenn die Grenze der Hörbarkeit überschritten ist, und zwar gilt dies in ganz gleicher Weise für die directe Wahrnehmung wie für die Uebertragung mit dem Telephon.

Aus den erwähnten Versuchen geht somit hervor, dass die Grenze der Hörbarkeit bei Anwendung des Telephons im allgemeinen etwa zwei Octaven tiefer liegt als bei directer Wahrnehmung.

Dass hier die mangelhafte Uebertragung im objectiven Apparate des Telephons und nicht im subjectiven des Ohrs liegt, ist leicht ersichtlich; zum Ueberfluss habe ich noch mit einer grössern Zahl von Studirenden den Versuch wiederholt und mich dabei überzeugt, dass mit dem Telephon die Grenze für Personen ganz gleich ist, die bei directer Wahrnehmung ganz verschiedene Grenzen zeigen.

Es entsteht nun die Frage: Wer ist schuld an dieser mangelhaften Uebertragung? die Leitung, der Magnet oder die vibrirende Eisenlamelle?

Störungen für die regelmässige Fortpflanzung in der Leitung wären denkbar, wenn bei grossen Schwingungszahlen der zweite entgegengesetzte Strom in die Leitung geschickt wird, bevor der erste die ganze Bahn durchlaufen hat. Dass sich auf diese Weise das Ausbleiben der hohen Töne nicht erklären lässt, geht aus dem Umstande hervor, dass die Einschaltung verschieden grosser Widerstände in die Leitung nur die Stärke der übertragenen Töne abschwächt, an der Grenze der Hörbarkeit aber nichts ändert.

Die zweite Frage, ob die Schuld an der Trägheit der Magnete oder an der der Platte liegt, d. h. daran, dass die Magnete in der Aenderung des Magnetismus, oder die Platten in der Ausführung der Schwingungen nicht nachkommen, wird dadurch zu Gunsten der Plattenschuld entschieden, dass die Auswechslung der Platten und nicht die der Magnete eine Aenderung der Erscheinung nach sich zieht.

Wir können somit die Behauptung aufstellen, dass, wenn die auf die Secunde gehende Zahl der einwirkenden Luftschwingungen oder die die Plattenschwingungen bestimmenden Aenderungen des Magnetismus eine bestimmte Grenze überschreiten, die Platte mit ihren Schwingungen nicht mehr nachkommt. Es lässt sich das leicht begreifen, wenn wir in Betracht ziehen, dass die Eisenplatte nicht sogleich der sie in Bewegung setzenden Kraft folgt, sondern dass innere Spannungen zu erzeugen und moleculare Reibungen zu überwinden sind, bevor sich die Wirkung als Beschleunigung der beweglichen Masse äussert. Tritt diese letztere erst ein, wenn die entgegengesetzt wirkenden Ursachen schon zur Geltung gekommen sind, so werden offenbar die periodisch sehr schnell einander folgenden, nach entgegengesetztem Sinne gerichteten Ursachen in der Wirkung sich aufheben. Es tritt in unserm Fall etwas ganz Aehnliches ein wie bei einem Wassermanometer, das für die schnell wechselnden Druckänderungen der tönen-

den Pfeife<sup>1)</sup>, oder bei einem Galvanometer, das für die schnell wechselnden Ströme eines Inductionsapparats oder eines Telephons unempfindlich ist.

Bei Anwendung verschiedener Telephone war, wie ich schon oben bemerkt habe, die Grenze der Hörbarkeit nicht die gleiche; die Vermuthung, dass hier wesentlich die Plattendicke bestimmend auftritt und die Abhängigkeit von dieser experimentell zu bestimmen ist, hat sich nicht vollkommen bestätigt. Es rührt dies wohl einerseits daher, dass die in den verschiedenen Platten jedenfalls nicht genau gleichen Elasticitäts- und Steifigkeitsverhältnisse auch einwirken, sowie auch von einem Einflusse, der eine andere, schon oben kurz berührte, jetzt aber noch näher zu besprechende Erscheinung bedingt, und die darin besteht, dass die Telephone für die Fortpflanzung bestimmter Töne eine Art Vorliebe haben.

Es zeigt sich nämlich die merkwürdige Thatsache, dass bei der Grenze einzelne Töne übersprungen werden, d. h. dass Töne ausbleiben, und höhere Töne wieder deutlich hörbar sind; so kam es z. B. bei verschiedenen Telephonverbindungen vor, dass das fünfgestrichene *c* deutlich hörbar war, das darauffolgende *e* nicht, dann aber wieder das *g*, das sechsgestrichene *c* und die höhern aber wieder nicht. Ein noch auffallenderer Fall, den ich allerdings nur bei einer Verbindung von zwei Telephonen mit Platten von 0,13 mm Dicke beobachtete, bestand darin, dass das fünfgestrichene *c* hörbar war, dass dann *e* und *g* übersprungen wurden, der hohe Ton des sechsgestrichenen *c* wieder ganz deutlich durchdrang; während dann sämtliche höhern Töne nicht mehr hörbar waren.

Die Erklärung dieses Ueberspringens von Tönen oder dieser Vorliebe für bestimmte Töne liegt offenbar in dem Einfluss der Eigentöne der Platte. Da die Ausschläge nur klein sind, so schwingt allerdings die Telephonplatte für jeden Ton mit; aber sie thut es lieber und leichter

1) Vgl. A. Kundt. Pogg. Ann. CXXXIV. p. 63. 1868.

und mit verhältnissmässig grösserem Ausschlag, wenn der Ton zugleich ein Eigenton der Platte ist. An der Grenze, wo nun die Platte überhaupt kaum noch nachkommt, treten nur dann noch merklich hörbare Schwingungen ein, wenn die eigene Elasticität die von aussen kommenden Einwirkungen unterstützt, während der Ton nicht mit hinlänglicher Stärke zu Stande kommt, wenn dieser günstige Fall des gegenseitigen Zusammenwirkens nicht eintritt.

Dass bei Beobachtungen nach Art der beschriebenen subjective Umstände, insbesondere die Empfindlichkeit des Gehörorgans, sich mannichfach geltend machen, ist leicht ersichtlich; es wäre deshalb sehr zu wünschen, dass auch noch von andrer Seite die Versuche wiederholt würden, und dass dabei die Plattendicken noch innerhalb weiterer Grenzen variirt würden, als es bei meinen Versuchen geschehen ist.

Ich füge zum Schluss noch die Bemerkung bei, dass die durch meine Versuche festgestellten Thatsachen, ganz abgesehen von den in der Theorie der Induction liegenden und u. a. von den Herren H. F. Weber und Helmholtz erörterten Gründen, eine unveränderte Uebertragung der Klangfarbe durch das Telephon als unmöglich erscheinen lassen. Besonders in den Fällen, wo die Klangfarbe auf hohen Obertönen beruht, wird eine Aenderung derselben unausbleiblich sein. Der Phonograph ist, soviel ich die Sache untersucht habe, für hohe Töne noch weniger empfindlich als das Telephon; die Töne der Königschen Klangstäbe lassen gar keine merkliche Spur bei ihm. Es erklärt dies auch den Umstand, dass der Phonograph den durch einen hohen Oberton charakterisirten Vocal I nur höchst mangelhaft wiedergibt.



VIII. *Die Bedeutung des Princip der Erhaltung der Energie in der Diffractionstheorie; von J. Fröhlich in Budapest.*

In einer frühern Arbeit<sup>1)</sup> habe ich das Princip der Erhaltung der Energie auf einen einfachen Fall der Beugungserscheinungen angewandt.

Es schien jedoch wünschenswerth, diese Methode zu verallgemeinern, und besonders darzulegen, dass der dort gefundene Factor  $K = \frac{1}{\lambda q}$  für jede beliebige Oeffnung derselbe sei; ferner den Einfluss des Neigungswinkels des einfallenden und gebeugten Strahls zur Oeffnungsnormale zu constatiren und zu bestimmen. Im Folgenden soll auch diese Frage mit Hülfe einer einfachen synthetischen Methode Erledigung finden; zugleich aber gezeigt werden, dass die Elasticitätstheorie des Lichts in Bezug auf die Amplitude des gebeugten Lichts zu genau denselben Resultaten führt, beziehentlich geführt hat; schliesslich wird das Verhältniss der von mir gegebenen Methode zur Elasticitätstheorie erörtert.

Wir gehen wiederum von dem Ausdrucke aus, welcher die Fraunhofer'schen Erscheinungen für ebene Oeffnungen bestimmt. Es ist:

$$A^2 = \mathfrak{A}_i^2 K^2 \left( \left( \iint \sin p \partial \mathfrak{F} \right)^2 + \left( \iint \cos p \partial \mathfrak{F} \right)^2 \right);$$

dabei bedeutet  $A$  die Amplitude des gebeugten,  $\mathfrak{A}_i$  des einfallenden Lichts,  $K$  den zu bestimmenden Factor,  $\mathfrak{F}$  die Fläche der Oeffnung, und in diesem Falle:

$$p = \frac{2\pi}{\lambda} (x\alpha + y\beta + z\gamma),$$

wo  $\alpha = \cos \alpha_0 - \cos \alpha_1$ ,  $\beta = \cos \beta_0 - \cos \beta_1$ ,  $\gamma = \cos \gamma_0 - \cos \gamma_1$ , und  $\alpha_0 \beta_0 \gamma_0$ ,  $\alpha_1 \beta_1 \gamma_1$  die Richtungswinkel des gebeugten, bez. des einfallenden Strahls bedeuten.

1) Wied. Ann. III, p. 376. 1878.

Es sei die Oeffnung ein schiefwinkeliges Parallelogramm, dessen Normale mit der einfallenden Wellennormale den Winkel  $\vartheta$  bildet, und dessen Projection auf die einfallende Wellenfläche ein rechtwinkeliges Parallelogramm bilde<sup>1)</sup>; die Seiten des letztern seien  $a$  und  $b$ . Infolge der Annahme fällt die Wellennormale mit der Z-Axe des Coordinatensystems sehr nahe zusammen, und da wir es nur mit geringen Beugungswinkeln zu thun haben, ist  $\gamma$  unendlich klein zweiter Ordnung und fällt gegen  $\alpha$  und  $\beta$  fort. Ausserdem ist  $\partial \mathfrak{F} = \frac{\partial x \partial y}{\cos \vartheta}$ , und die Integrationsgrenzen  $-\frac{a}{2}, +\frac{a}{2}$  und  $-\frac{b}{2}, +\frac{b}{2}$ . Die Substitution und Ausrechnung ergibt:

$$A = \mathfrak{A}_i K \frac{ab}{\cos \vartheta} \frac{\sin \frac{\pi a}{\lambda} \alpha}{\frac{\pi a}{\lambda} \alpha} \cdot \frac{\sin \frac{\pi b}{\lambda} \beta}{\frac{\pi b}{\lambda} \beta}.$$

Hier ist  $\frac{ab}{\cos \vartheta} = \mathfrak{F}$  die ganze Fläche der beugenden Oeffnung. Wendet man das Princip der Energie an, und zwar in einer allgemeineren Form<sup>2)</sup> und beachtet, dass  $\partial f = \varrho_0^2 \partial \alpha_0 \partial \beta_0$ , dann wird:

$$C \mathfrak{A}_i^2 ab = C \iint A^2 \partial f = C \mathfrak{A}_i^2 K^2 \varrho_0^2 \frac{a^2 b^2}{\cos^2 \vartheta} \iint_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{\sin \frac{\pi a}{\lambda} \alpha}{\frac{\pi a}{\lambda} \alpha} \cdot \frac{\sin \frac{\pi b}{\lambda} \beta}{\frac{\pi b}{\lambda} \beta} \right)^2 \partial \alpha_0 \partial \beta_0.$$

Da  $\alpha_1$  und  $\beta_1$  sehr nahezu  $\frac{\pi}{2}$  sind, wird  $\sin \alpha_1 = \sin \beta_1 = 1$ ; setzt man ausserdem:

$$\begin{aligned} \frac{\pi a}{\lambda} \alpha &= \frac{\pi a}{\lambda} \sin \alpha_1 (\alpha_1 - \alpha_0) = \omega, & \frac{\pi b}{\lambda} \beta &= \frac{\pi b}{\lambda} \sin \beta_1 (\beta_1 - \beta_0) = \omega', \\ -\frac{\pi a}{\lambda} \sin \alpha_1 \partial \alpha_0 &= \partial \omega, & -\frac{\pi b}{\lambda} \sin \beta_1 \partial \beta_0 &= \partial \omega', \end{aligned}$$

1) Der Beweis gilt auch, wenn dies nicht der Fall ist; man hat dann nur die X- und Y-Axe den Seiten des Projectionsparallelogramms parallel zu nehmen.

2) Wied. Ann. IV. p. 319. 1878.

dann ist  $\partial \alpha_0 \partial \beta_0 = \frac{\lambda^2}{\pi^2 ab} \cdot \partial \omega \partial \omega'$ , und die Form der zu bestimmenden Integrale ist wieder  $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \omega}{\omega^2} \partial \omega = \pi$ , sodass man erhält:

$$C \mathfrak{A}_i^2 ab = C \mathfrak{A}_i^2 K^2 \varrho_0^2 \frac{a^2 b^2}{\cos^2 \vartheta} \cdot \frac{\lambda^2}{ab} \frac{1}{\pi^2} \cdot \pi \cdot \pi = C \mathfrak{A}_i K^2 \varrho_0^2 \frac{ab}{\cos^2 \vartheta} \lambda^2,$$

wir haben daher  $K = \frac{1}{\lambda \varrho_0} \cos \vartheta$ , und für die Amplitude:

$$A = \mathfrak{A}_i \frac{\gamma \cos \vartheta}{\lambda \varrho_0} \cdot \frac{\sin \frac{\pi a}{\lambda} \alpha}{\frac{\pi a}{\lambda} \alpha} \cdot \frac{\sin \frac{\pi b}{\lambda} \beta}{\frac{\pi b}{\lambda} \beta}.$$

somit ist die Amplitude und überhaupt die ganze Erscheinung im gebeugten Licht vollkommen gleich derjenigen, welche aus der Projection der Oeffnung auf die einfallende Wellenfläche entstehen würde.

Es seien nun zwei solche schiefwinkelige Parallelogramme von beliebigen Dimensionen und Lagen angenommen, deren Mittelpunkte um die Entfernung  $r$  voneinander abstehen; der Phasenunterschied der durch dieselben gebeugten Lichtbündel ist  $\frac{2\pi r}{\lambda} [\cos(r \varrho_0) - \cos(r \varrho_1)]$ ; die Amplituden der den einzelnen Oeffnungen zugehörigen Bewegungen im gebeugten Lichte sind  $A_1$  und  $A_2$ ; bedeutet noch  $R_0$  und  $R_1$ , die Entfernung des Mittelpunkts der ersten Oeffnung von dem leuchtenden und beleuchteten Punkte,  $R_0'$  und  $R_1'$  dasselbe für die zweite Oeffnung, so ist:

$$R_0 + R_1 = R_0' + R_1' + r [\cos(r \varrho_0) - \cos(r \varrho_1)],$$

und man erhält nach Fresnel's Interferenzregeln für die resultirende Bewegung und deren Amplitude:

$$s_0 = A_1 \sin 2\pi \left( \frac{t}{T} - \frac{R_0 + R_1}{\lambda} \right) + A_2 \sin 2\pi \left( \frac{t}{T} - \frac{R_0' + R_1'}{\lambda} - \frac{r}{\lambda} [\cos(r \varrho_0) - \cos(r \varrho_1)] \right),$$

$$A^2 = A_1^2 + A_2^2 + 2A_1 A_2 \cos \frac{2\pi}{\lambda} r [\cos(\varrho_0 r) - \cos(\varrho_1 r)];$$

dabei ist:

$$A_1 = \mathfrak{A}_1 \frac{\mathfrak{S}_1 \cos \vartheta_1}{\lambda \varrho_0} \cdot \frac{\sin \frac{\pi a_1}{\lambda} \cdot \alpha}{\frac{\pi a_1}{\lambda} \cdot \alpha} \cdot \frac{\sin \frac{\pi b_1}{\lambda} \cdot \beta}{\frac{\pi b_1}{\lambda} \cdot \beta};$$

$$A_2 = \mathfrak{A}_1 \frac{\mathfrak{S}_2 \cos \vartheta_2}{\lambda \varrho_0} \cdot \frac{\sin \frac{\pi a_2}{\lambda} \cdot \alpha}{\frac{\pi a_2}{\lambda} \cdot \alpha} \cdot \frac{\sin \frac{\pi b_2}{\lambda} \cdot \beta}{\frac{\pi b_2}{\lambda} \cdot \beta}.$$

Nach dem Früheren gilt für jede Oeffnung:

$$C\mathfrak{A}_1^2 a_1 b_1 = C\iint A_1^2 \partial f, \quad C\mathfrak{A}_2^2 a_2 b_2 = C\iint A_2^2 \partial f;$$

für die aus beiden resultirende Bewegung müsste aber sein:

$$C\iint A^2 \partial f = C\mathfrak{A}_1^2 (a_1 b_1 + a_2 b_2) = C\iint A_1^2 \partial f + C\iint A_2^2 \partial f \\ + 2C\iint A_1 A_2 \cos \frac{2\pi}{\lambda} r [\cos(r\varrho_0) - \cos(r\varrho_1)] \partial f.$$

Indem wir beweisen, dass das dritte Glied der rechten Seite unter allen Verhältnissen gleich 0 ist, haben wir zugleich constatirt, dass die Fresnel'sche Methode der Zusammensetzung der einfachen Schwingungen mit dem Princip der Energie in vollkommener Uebereinstimmung ist. Es ist:

$$\cos(r\varrho_0) = \cos rx \cos \varrho_0 x + \cos ry \cos \varrho_0 y + \cos rz \cos \varrho_0 z \\ \cos(r\varrho_1) = \cos rx \cos \varrho_1 x + \cos ry \cos \varrho_1 y + \cos rz \cos \varrho_1 z;$$

und in unserm Falle:

$$\cos \varrho_0 x = 90 - \alpha_0, \quad \cos \varrho_0 y = 90 - \beta_0, \quad \cos \varrho_0 z = 1, \\ \cos \varrho_1 x = 90 - \alpha_1, \quad \cos \varrho_1 y = 90 - \beta_1, \quad \cos \varrho_1 z = 1,$$

daher:

$$\cos(r\varrho_0) - \cos(r\varrho_1) = (\alpha_1 - \alpha_0) \cos rx + (\beta_1 - \beta_0) \cos ry.$$

Setzt man zur Abkürzung  $\frac{2\pi r}{\lambda} \cos rx = c_1$ ,  $\frac{2\pi r}{\lambda} \sin rx = c_2$ , dann ist:

$$\cos \frac{2\pi r}{\lambda} [\cos(r\varrho_0) - \cos(r\varrho_1)] = \cos c_1 \alpha \cos c_2 \beta - \sin c_1 \alpha \sin c_2 \beta.$$

Es erlangt somit das dritte Glied der rechten Seite den Werth:

$$2C\mathfrak{N}_i^2 \frac{a_1 b_1 a_2 b_2}{\lambda^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \frac{\pi a_1}{\lambda} \alpha}{\frac{\pi a_1}{\lambda}} \cdot \frac{\sin \frac{\pi a_2}{\lambda} \alpha}{\frac{\pi a_2}{\lambda}} \cdot \frac{\sin \frac{\pi b_1}{\lambda} \beta}{\frac{\pi b_1}{\lambda}} \cdot \frac{\sin \frac{\pi b_2}{\lambda} \beta}{\frac{\pi b_2}{\lambda}} \cos(c_1 \alpha + c_2 \beta) \partial \alpha \partial \beta$$

Indem wir ferner schreiben:  $\frac{\pi \alpha}{\lambda} = \eta$ ,  $\frac{\pi \beta}{\lambda} = \eta'$ ,  $c_1 \alpha = e_1 \eta$ ,  $c_2 \beta = e_2 \eta'$ , wobei  $e_1 = \frac{c_1 \lambda}{\pi} = \frac{2\pi r}{\lambda} \cos(rx)$ ,  $\frac{\lambda}{\pi} = 2r \cos(rx)$  und  $e_2 = 2r \cos(ry)$ , so erhalten die zu bestimmenden Integrale die Form:

$$(1) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin a_1 \eta}{\eta^2} \frac{\sin a_2 \eta}{\eta^2} \cos e_1 \eta \partial \eta \quad \text{und}$$

$$(2) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin a_1 \eta}{\eta^2} \frac{\sin a_2 \eta}{\eta^2} \sin e_1 \eta \partial \eta.$$

Man integrirt den ersten Ausdruck partiell:

$$\int \frac{\sin a_1 \eta}{\eta^2} \frac{\sin a_2 \eta}{\eta^2} \cos e_1 \eta \partial \eta = - \frac{\sin a_1 \eta \sin a_2 \eta \cos e_1 \eta}{\eta} + \int \frac{a_1 \cos a_1 \eta \sin a_2 \eta \cos e_1 \eta + a_2 \sin a_1 \eta \cos a_2 \eta \cos e_1 \eta - e_1 \sin a_1 \eta \sin a_2 \eta \sin e_1 \eta}{\eta} \partial \eta.$$

Nach Einführung der Grenzen verschwindet das erste Glied, und das zweite lässt sich nach goniometrischen Umformungen schreiben:

$$\frac{1}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ (a_1 + a_2 + e_1) \frac{\sin(a_1 + a_2 + e_1) \eta}{\eta} + (a_1 + a_2 - e_1) \frac{\sin(a_1 + a_2 - e_1) \eta}{\eta} - (a_1 - a_2 - e_1) \frac{\sin(a_1 - a_2 - e_1) \eta}{\eta} - (a_1 - a_2 + e_1) \frac{\sin(a_1 - a_2 + e_1) \eta}{\eta} \right\} \partial \eta.$$

Bekanntlich ist  $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin m \eta}{\eta} \partial \eta = \pm \pi$ , je nachdem  $m$  positiv oder negativ ist;  $e_1 = 2r \cos rx$  bedeutet aber die zweifache Projection der Entfernung  $r$  der beiden Oeffnungsmittel-

punkte auf die  $X$ -Axe, und  $a_1, a_2$  die der Seiten derselben; aus der Natur der Sache folgt unmittelbar  $e_1 \geq a_1 + a_2$ ; beachtet man dies, so ergibt sich als Summe obiger Integrale 0. Man hat somit:

$$(1) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin a_1 \eta}{\eta} \frac{\sin a_2 \eta}{\eta} \cos e_1 \eta \partial \eta = 0.$$

Behandelt man das zweite Integral auf ähnliche Weise, so lässt sich dies schreiben:

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ (e_1 + a_1) \frac{\cos (e_1 + a_1 - a_2) \eta - \cos (e_1 + a_1 + a_2) \eta}{\eta} \right. \\ & + (e_1 - a_1) \frac{\cos (e_1 - a_1 + a_2) \eta - \cos (e_1 - a_1 - a_2) \eta}{\eta} \\ & + a_2 \cdot \frac{\cos (e_1 - a_1 + a_2) \eta - \cos (e_1 + a_1 - a_2) \eta}{\eta} \\ & \left. + a_1 \cdot \frac{\cos (e_1 - a_1 - a_2) \eta - \cos (e_1 + a_1 + a_2) \eta}{\eta} \right\} \partial \eta. \end{aligned}$$

Aus dem bekannten Integral:

$$\int_0^{\infty} \frac{e^{-p\eta} \cos q \eta - e^{-r\eta} \cos s \eta}{\eta} \partial \eta = \frac{1}{2} \log \frac{r^2 + s^2}{p^2 + q^2}$$

ergibt sich sofort:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\cos q \eta - \cos s \eta}{\eta} \partial \eta = 0,$$

daher auch:

$$(2) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin a_1 \eta}{\eta} \frac{\sin a_2 \eta}{\eta} \sin e_1 \eta \partial \eta = 0.$$

Der Werth des dritten Glieds ist somit 0.

Wir können das soeben gezeigte Verfahren leicht auf beliebige solche parallelogrammartige Oeffnungen ausdehnen. Für drei Oeffnungen soll dies nur angedeutet werden, da es dann für beliebig viele gilt.

Das Quadrat der Amplitude für drei Oeffnungen ist:

$$\begin{aligned}
 A^2 = & A_1^2 + A_2^2 + A_3^2 + 2 A_1 A_2 \cos \frac{2\pi r}{\lambda} [\cos(r\varrho_0) - \cos(r\varrho_1)] \\
 & + 2 A_1 A_3 \cos \frac{2\pi r'}{\lambda} [\cos(r'\varrho_0) - \cos(r'\varrho_1)] \\
 & + 2 A_2 A_3 \cos \frac{2\pi}{\lambda} \{ r [\cos(r\varrho_0) - \cos(r\varrho_1)] - r' [\cos(r'\varrho_0) - \cos(r'\varrho_1)] \}.
 \end{aligned}$$

Bei Anwendung des Princip's der Energie fällt auch hier das vierte und fünfte Glied der rechten Seite fort; bezüglich des letzten Glieds hat man nach dem Vorigen:

$$\begin{aligned}
 r [\cos(r\varrho_0) - \cos(r\varrho_1)] &= r(\alpha \cos rx + \beta \cos ry) \\
 r' [\cos(r'\varrho_0) - \cos(r'\varrho_1)] &= r'(\alpha \cos r'x + \beta \cos r'y); \\
 r [\cos(r\varrho_0) - \cos(r\varrho_1)] - r' [\cos(r'\varrho_0) - \cos(r'\varrho_1)] \\
 &= \alpha [r \cos(rx) - r' \cos(r'x)] + \beta [r \cos(ry) - r' \cos(r'y)],
 \end{aligned}$$

eine in Bezug auf  $\alpha$  und  $\beta$  ebensolche lineare Function wie  $r [\cos(r\varrho_0) - \cos(r\varrho_1)]$  selbst. Es muss somit auch das letzte Glied gleich 0 sein.

Man kann es daher als erwiesen betrachten, dass die Art der Zusammensetzung der einfachen Schwingungen nach Fresnel mit dem Princip der Energie in Uebereinstimmung ist; zugleich auch, dass die resultirende Amplitude des gebeugten Lichts immer den Factor  $\frac{1}{\lambda \varrho_0}$  besitzt.

Wir gehen nun zu einer Oeffnung von beliebiger Gestalt mit ebener oder räumlicher Grenzcurve über. Jede solche Oeffnung können wir durch ein System der einfallenden Wellennormale, der  $Z$ -Axe paralleler Ebenen, deren eine Schaar der  $X$ -Axe, und deren andere Schaar der  $Y$ -Axe parallel ist, in eine grosse Anzahl solcher Parallelogramme zerlegen, deren Projection auf die einfallende Wellenfläche je ein Rechteck bildet. Der resultirende Ausschlag im gebeugten Licht ist dann:

$$s_0 = \sum A_k \sin 2\pi \left( \frac{t}{T} - \frac{\varrho_0 + \varrho_1}{\lambda} \right).$$

Bezeichnet man die Fläche eines solchen Parallelogramms mit  $\Delta \mathfrak{Y}$ , und ist  $\vartheta$  der schon erwähnte Neigungs-



winkel seiner Normale  $n$  gegen die Z-Axe, beachtet ferner,

dass  $A_k = \mathfrak{A}_i \frac{A \mathfrak{F}_k \cos \vartheta_k}{\lambda \varrho_0} \cdot \frac{\sin \frac{\pi a_k}{\lambda} \alpha}{\frac{\pi a_k}{\lambda} \alpha} \cdot \frac{\sin \frac{\pi b_k}{\lambda} \beta}{\frac{\pi b_k}{\lambda} \beta}$ , und geht

schliesslich zur Grenze über, wo  $a_k$  und  $b_k$  unendlich klein werden und wo  $A \mathfrak{F} = \partial \mathfrak{F}$  wird, und setzt  $\cos \vartheta = \frac{\partial \varrho_1}{\partial n}$ , so ergibt sich der allgemeine, für ebene und räumliche Oeffnungen gültige Ausdruck für die Elongation und Amplitude des gebeugten Lichts:

$$s_0 = \mathfrak{A}_i \frac{1}{\lambda^2 \varrho_0} \iint \frac{\partial \varrho_1}{\partial n} \sin 2\pi \left( \frac{t}{T} - \frac{\varrho_0 + \varrho_1}{\lambda} \right) \partial \mathfrak{F},$$

$$A^2 = \frac{\mathfrak{A}_i^2}{\lambda^2 \varrho_0^2} \left\{ \left( \iint \frac{\partial \varrho_1}{\partial n} \sin \frac{2\pi}{\lambda} (\varrho_0 + \varrho_1) \partial \mathfrak{F} \right)^2 + \left( \iint \frac{\partial \varrho_1}{\partial n} \cos \frac{2\pi}{\lambda} (\varrho_0 + \varrho_1) \partial \mathfrak{F} \right)^2 \right\}.$$

Somit wäre die Bestimmung der Amplitude für kleine Beugungswinkel vollständig erledigt.

Vergleichen wir nun die Ergebnisse der Elasticitätstheorie des Lichts mit unsern Resultaten.

Sind  $u$ ,  $v$ ,  $w$  die rechtwinkligen Componenten des Ausschlags eines Theilchens des elastischen Körpers, und  $\psi$  die sogenannte Wellenfunction, dann gelten für transversale Schwingungen folgende Gleichungen:

$$(1) \quad \left. \begin{aligned} \Delta^2 u + k^2 u &= 0 \\ \Delta^2 v + k^2 v &= 0 \\ \Delta^2 w + k^2 w &= 0 \end{aligned} \right\}, \quad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0, \quad (2)$$

$$(3) \quad \Delta^2 \psi + k^2 \psi = 0.$$

Indem er den Satz von Green anwendet, findet Helmholtz<sup>1)</sup>:

$$(4) \quad -4\pi \psi_0 = \int \frac{\cos 2\pi \left( \frac{t}{T} - \frac{\varrho_0}{\lambda} \right)}{\varrho_0} \frac{\partial \psi_1}{\partial n} \partial \mathfrak{F} - \int \psi_1 \frac{\partial}{\partial n} \frac{\cos 2\pi \left( \frac{t}{T} - \frac{\varrho_0}{\lambda} \right)}{\varrho_0} \partial \mathfrak{F},$$

1) Kirchhoff, Vorl. über math. Physik, Vorl. 24, p. 324. 1876.

wo  $\psi_1$  und  $\psi_0$  die zur Bewegung in der Oeffnungsfläche gehörende Wellenfunction, resp. die des gebeugten Lichts bedeutet.

Wäre  $\psi_1$  und  $\frac{\partial \psi_1}{\partial n}$  für jeden Punkt der Fläche  $\mathfrak{F}$  bekannt, dann liesse sich  $\psi_0$  sofort bestimmen; dies ist aber nicht der Fall; man ist genöthigt, die nur näherungsweise richtige Hypothese zu machen, dass die Bewegung in der ganzen Fläche der Oeffnung so vor sich geht, als ob die undurchsichtigen Ränder der Oeffnung nicht vorhanden wären.

Dies vorausgesetzt, pflegt man folgende particuläre Lösung der Gleichung (3) anzunehmen<sup>1)</sup>:

$$-\psi_1 = \frac{\mathfrak{A}}{q_1} \cos 2\pi \left( \frac{t}{T} - \frac{q_1}{\lambda} \right);$$

dabei kann  $\psi_1$  entweder den Ausschlag selbst bedeuten, oder man bestimmt die Componenten desselben durch  $\psi_1$ , jedoch muss immer Gleichung (2) erfüllt sein.

Nehmen wir an:

$$u_1 = 0, \quad v_1 = c_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial z_1}, \quad w_1 = -c_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial y_1},$$

wodurch Gleichung (1) und (2) erfüllt werden.

Durch Substitution obigen Werths für  $\psi_1$  in Gleichung (4) erhält Kirchhoff<sup>2)</sup> folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} \psi_0 &= \frac{\mathfrak{A}}{2\lambda} \int \left( \frac{\partial q_1}{\partial n} - \frac{\partial q_0}{\partial n} \right) \frac{1}{q_1 q_0} \sin 2\pi \left( \frac{t}{T} - \frac{q_1 + q_0}{\lambda} \right) \partial \mathfrak{F} \\ (5) \quad &- \frac{\mathfrak{A}}{4\pi} \int \left( \frac{1}{q_1} \cdot \frac{\partial q_1}{\partial n} - \frac{1}{q_0} \cdot \frac{\partial q_0}{\partial n} \right) \frac{1}{q_1 q_0} \cos 2\pi \left( \frac{t}{T} - \frac{q_1 + q_0}{\lambda} \right) \partial \mathfrak{F}. \end{aligned}$$

Da für jede Diffractionerscheinung die Distanzen  $q_1$  und  $q_0$  der Wellenlänge  $\lambda$  gegenüber unendlich gross sind, fällt das zweite Glied fort; beschränken wir uns ferner auf kleine

1) Eine allgemeinere Lösung derselben ist:

$$\psi = \sum_1 \sum_1 \sum_1 C_n \frac{\partial^n \psi_1}{\partial x^\mu \partial y^\nu \partial z^0}, \quad n = \mu + \nu + 0.$$

2) Vorlesungen über math. Optik; M. Réthy, Göttinger Nachr. p. 73. 1877.

Beugungswinkel, für welche nach Obigem die Theorie überhaupt richtig ist, und bemerken, dass dabei  $\frac{\partial q_1}{\partial n} = -\frac{\partial q_0}{\partial n}$ , so erhält man:

$$\psi_0 = \frac{1}{q_1} \cdot \frac{1}{\lambda q_0} \int \frac{\partial q_0}{\partial n} \sin 2\pi \left( \frac{t}{T} - \frac{q_1 + q_0}{\lambda} \right) \partial \mathfrak{F};$$

und für die Componenten der Elongation kann man annehmen:

$$u_0 = 0, \quad v_0 = c_2 \frac{\partial \psi_0}{\partial z_0}, \quad w_0 = -c_2 \frac{\partial \psi_0}{\partial y_0},$$

wodurch ebenfalls den Gleichungen (1) und (2) Genüge geleistet wird.

Wir finden hier zwischen  $\psi_1$  und  $\psi_0$  fast genau denselben Zusammenhang, wie zwischen  $s_1$  und  $s_0$ ; es besteht jedoch insofern ein Unterschied, als zwischen  $s_1$  und  $\psi_1$  eine Phasendifferenz  $= \pi$  existirt.

Man bemerkt jedoch sofort, dass die in den Elongationscomponenten auftretenden constanten Coëfficienten  $c_1$  und  $c_2$  ganz beliebig, nur nicht unendlich gross sein können, und dennoch erfüllen dieselben die Differentialgleichungen.

Wir sehen somit, dass auch die Elasticitätstheorie hier eine Lücke lässt, welche ohne Zuhülfenahme anderer Bedingungsleichungen nicht ausgefüllt werden kann. Diese Bedingung ist jedoch das Princip der Erhaltung der Energie.

Kurz nach der Veröffentlichung meiner ersten diesbezüglichen Arbeit machte mich Prof. Réthy in Klausenburg brieflich darauf aufmerksam, dass der von mir gefundene Factor  $\frac{1}{\lambda q_0}$  auch in Kirchhoff's allgemeiner Formel (Gl. 5) enthalten sei, und bemerkte, dass das von mir aufgestellte Princip wahrscheinlich aus den Grundgleichungen der Mechanik auch für Wellenfunctionen ableitbar sein werde. Dies veranlasste mich zur Verallgemeinerung der auf dies Princip basirten Methode, und nach Auffindung des oben gegebenen allgemeinen Ausdrucks für die Bewegung des gebeugten Lichts wandte ich mich brieflich in dieser Angelegenheit an Prof. Kirchhoff. Den wesentlichen

Inhalt der darauf folgenden Antwort, datirt 26/5. 1878, theile ich an dieser Stelle mit Genehmigung des Verfassers mit:

„Die Ausdrücke für die Verrückungen eines Aethertheilchens, die in der Elasticitätstheorie aufgestellt werden, genügen den partiellen Differentialgleichungen der Bewegung eines elastischen Mittels. Diese Differentialgleichungen ergeben, wenn man sie auf die Bewegung homogenen Lichts bezieht, den Satz: Man denke sich eine beliebige geschlossene Fläche, die einen Raum vollständig begrenzt, in dem die Differentialgleichungen gelten, und fasse die Druckkräfte in's Auge, die auf die Elemente dieser Fläche von aussen ausgeübt werden. Die Arbeit, die diese Kräfte in der Zeit einer Schwingung leisten, ist = 0. Es ist dieser Satz nichts als ein specieller Fall des Satzes von der lebendigen Kraft.“

„Man wende ihn an auf eine geschlossene Fläche, die zusammengesetzt ist aus dem weissen Schirme, auf dem die Beugungserscheinung aufgefangen wird, dem schwarzen Schirm, in dem die Oeffnung sich befindet, und der (fictiven) Fläche der Oeffnung. Bedenkt man, dass an der betreffenden Seite des schwarzen Schirms Dunkelheit herrscht, so sieht man, dass die Arbeit der auf der Fläche der Oeffnung wirkenden Druckkräfte und die Arbeit der auf die Fläche des weissen Schirmes wirkenden Druckkräfte gleichen absoluten Werth haben, und das ist in anderer Fassung gerade das von Ihnen aufgestellte Princip.“

Im Folgenden sollen die soeben angedeuteten Operationen ausgeführt werden. Wir nehmen das Gleichungssystem (1) der elften Vorlesung von Kirchhoff's Vorl. über math. Physik als Ausgangspunkt unserer Entwicklungen. Es ist:

$$\sum \mu \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \partial \tau = \sum \mu X \partial \tau + \sum X_n \partial s,$$

$$\sum u \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} \partial \tau = \sum \mu Y \partial \tau + \sum Y_n \partial s,$$

$$\sum u \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} \partial \tau = \sum \mu Z \partial \tau + \sum Z_n \partial s.$$

Hier bedeutet  $\mu$  die Dichte des elastischen Körpers,  $x, y, z$  die Coordinaten der Gleichgewichtslage des Theilchens,  $\partial \mathbf{r}$  dessen Volumenelement,  $X, Y, Z$  die auf  $\partial \mathbf{r}$ ,  $X_n, Y_n, Z_n$  die auf das Flächenelement  $\partial s$  wirkenden Druckkräfte. Die Summation bezieht sich auf alle, innerhalb der Fläche  $s$  befindlichen Volumenelemente  $\partial \mathbf{r}$ , resp. auf alle Elemente  $\partial s$  dieser Fläche.

Multiplicirt man die Gleichungen der Reihe nach mit  $du, dv, dw$  und addirt dieselben, so ist:

$$\begin{aligned} &\leq \mu \left( \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \partial u + \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} \partial v + \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} \partial w \right) \partial \mathbf{r} = \leq \mu \frac{\partial}{\partial t} (v^2 \partial \mathbf{r}) \partial t \\ &= \leq \mu (X \partial u + Y \partial v + Z \partial w) \partial \mathbf{r} + \leq (X_n \partial u + Y_n \partial v + Z_n \partial w) \partial s. \end{aligned}$$

Die rechte Seite drückt die elementare Arbeit der elastischen Kräfte aus; integrirt man über eine ganze Periode  $T$  so wird:

$$\mu \partial \mathbf{r} (v_t^2 - v_{t+T}^2) = \leq \mu \partial \mathbf{r} \int_t^{t+T} (X \partial u + Y \partial v + Z \partial w) \partial \mathbf{r} + \leq \partial s \int_t^{t+T} (X_n \partial u + Y_n \partial v + Z_n \partial w).$$

Die linke Seite der Gleichung ist gleich Null; die rechte Seite besteht aus zwei Gliedern, deren jedes für sich gleich Null ist; das zweite Glied kann sich nur auf solche Theile der geschlossenen Fläche beziehen, wo die Druckkräfte keinen verschwindenden Werth besitzen; wir können somit dieses Glied in zwei Theile zerlegen, deren erster mit dem Index 1 versehen, sich auf die beugende Oeffnung, deren zweiter mit dem Index 0, sich auf den auffangenden Schirm bezieht. Der fragliche Satz hat somit die Form:

$$\begin{aligned} &\leq \partial \mathfrak{F} \int_t^{t+T} (X_{1n} \partial u_1 + Y_{1n} \partial v_1 + Z_{1n} \partial w_1) = \\ (6) \quad &- \leq \partial \mathfrak{F} \int_t^{t+T} (X_{0n} \partial u_0 + Y_{0n} \partial v_0 + Z_{0n} \partial w_0). \end{aligned}$$

Derselbe enthält das Princip der Energie für jedes elastische Medium, wenn seine Theilchen periodische (wenn auch nicht einfache) Schwingungen vollführen.

Die Componenten der Druckkräfte bestimmen sich durch Vereinigung der Gleichungssysteme (7) und (28) derselben Vorlesung:

$$-X_n = \left( 2K\theta\sigma + 2K\frac{\partial u}{\partial x} \right) \cos nx + K\left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \cos ny \\ + K\left( \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) \cos nz,$$

$$-Y_n = \left( 2K\theta\sigma + 2K\frac{\partial v}{\partial y} \right) \cos ny + K\left( \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \cos nz \\ + K\left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \cos nx,$$

$$-Z_n = \left( 2K\theta\sigma + 2K\frac{\partial w}{\partial z} \right) \cos nz + K\left( \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) \cos nx \\ + K\left( \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \cos ny,$$

wobei:

$$\sigma = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}.$$

Für transversale Schwingungen hat man  $\sigma=0$ ; ferner für die Componenten der Elongation:

$$u = 0, \quad v = c \frac{\partial \psi}{\partial z}, \quad w = -c \frac{\partial \psi}{\partial y};$$

die Indices derselben werden wir erst nach Bestimmung von  $X_n$  etc. hinzufügen. Bis auf unendlich Kleines genau ist der Ausdruck:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\lambda}{\lambda} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi};$$

ferner:

$$v = c \frac{\partial \psi}{\partial z} = c \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial z} = -c \frac{\lambda}{T} \frac{\partial \psi}{\partial t} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial z},$$

$$\frac{\partial v}{\partial x} = -c \frac{\lambda}{T} \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial z} = c \left( \frac{\lambda}{T} \right)^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial z} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x},$$

man erhält daher:

$$u = 0,$$

$$v = -c \frac{\lambda}{T} \frac{\partial \psi}{\partial t} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial z}, \quad w = c \frac{\lambda}{T} \frac{\partial \psi}{\partial t} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial y},$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial v}{\partial x} &= c \left( \frac{\lambda}{T} \right)^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial z} \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial x} \\ \frac{\partial v}{\partial y} &= c \left( \frac{\lambda}{T} \right)^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial z} \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial z} &= c \left( \frac{\lambda}{T} \right)^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial z} \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial z} \end{aligned} \right\}, \text{ ebenso } \left. \begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial x} &= -c \left( \frac{\lambda}{T} \right)^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial y} \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial x} \\ \frac{\partial w}{\partial y} &= -c \left( \frac{\lambda}{T} \right)^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial y} \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial y} \\ \frac{\partial w}{\partial z} &= -c \left( \frac{\lambda}{T} \right)^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial y} \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial z} \end{aligned} \right\}.$$

Ausserdem ist:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial v}{\partial t} = -c \frac{\lambda}{T} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial z}, \quad \frac{\partial w}{\partial t} = c \frac{\lambda}{T} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial y}.$$

Man erhält somit:

$$\left( X_n \frac{\partial u}{\partial t} + Y_n \frac{\partial v}{\partial t} + Z_n \frac{\partial w}{\partial t} \right) \partial t = -Kc \left( \frac{\lambda}{T} \right)^3 \frac{\partial \varrho}{\partial n} \left[ \left( \frac{\partial \varrho}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial \varrho}{\partial z} \right)^2 \right] \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \right)^2,$$

daraus die Gleichung (6):

$$\begin{aligned} (7) \quad & -Kc_0 \left( \frac{\lambda}{T} \right)^3 \leq \partial \mathfrak{F} \sin^2(x \varrho_0) \frac{\partial \varrho_0}{\partial n_0} \int_t^{t+T} \left( \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial t^2} \right)^2 \partial t \\ & = Kc_1 \left( \frac{\lambda}{T} \right)^3 \leq \partial \mathfrak{I} \sin^2(x \varrho_1) \frac{\partial \varrho_1}{\partial n_1} \int_t^{t+T} \left( \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial t^2} \right)^2 \partial t. \end{aligned}$$

Da nun sowohl  $\psi_0$  als  $\psi_1$  die Wellenfunktionen einer einfachen Schwingung bedeuten, lässt sich allgemein schreiben:

$$\psi = \varphi' \sin 2\pi \frac{t}{T} + \varphi'' \cos \frac{2\pi t}{T},$$

wo  $\varphi'$  und  $\varphi''$  Functionen der Coordinaten bedeuten, dann ist:

$$\int_t^{t+T} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \right)^2 \partial t = \int_t^{t+T} \left( \frac{2\pi}{T} \right)^4 \left[ \varphi' \sin \frac{2\pi t}{T} + \varphi'' \cos \frac{2\pi t}{T} \right]^2 \partial t = \frac{2^3 \pi^4}{T^3} (\varphi'^2 + \varphi''^2).$$

Ferner gilt, bis auf unendlich kleine Glieder:

$$\varphi' = -\frac{\lambda}{2\pi} \cdot \frac{\partial \varphi''}{\partial \varrho}, \quad \varphi'' = -\frac{\lambda}{2\pi} \frac{\partial \varphi'}{\partial \varrho},$$



sodass:

$$u = 0,$$

$$v = c \frac{\partial \psi}{\partial z} = c \frac{\partial \varrho}{\partial z} \left( \frac{\partial \varphi'}{\partial \varrho} \sin \frac{2\pi t}{T} + \frac{\partial \varphi''}{\partial \varrho} \cos \frac{2\pi t}{T} \right),$$

$$w = -c \frac{\partial \psi}{\partial y} = -c \frac{\partial \varrho}{\partial y} \left( \frac{\partial \varphi'}{\partial \varrho} \sin \frac{2\pi t}{T} + \frac{\partial \varphi''}{\partial \varrho} \cos \frac{2\pi t}{T} \right).$$

Die Amplitude dieses geradlinig polarisirten Lichts ist daher:

$$\mathfrak{A}^2 = c^2 \left( \left( \frac{\partial \varrho}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial \varrho}{\partial z} \right)^2 \right) \left( \left( \frac{\partial \varphi'}{\partial \varrho} \right)^2 + \left( \frac{\partial \varphi''}{\partial \varrho} \right)^2 \right),$$

$$(8) \quad \mathfrak{A}^2 = c^2 \sin^2(x\varrho) \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 (\varphi'^2 + \varphi''^2),$$

daraus:

$$\frac{2^3 \pi^4}{T^3} (\varphi'^2 + \varphi''^2) = \mathfrak{A}^2 \frac{1}{c^2 \sin^2(x\varrho)} \cdot \frac{2\pi^2 \lambda^2}{T^3} = \int_1^{t+T} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \right)^2 \partial t.$$

Die Substitution dieses Werths in Gleichung (7) giebt:

$$-Kc_0 2\pi^2 \left( \frac{\lambda}{T} \right)^5 \leq \frac{A^2}{c_0^2} \cdot \frac{\partial \varrho_0}{\partial n_0} \partial \mathfrak{f} = Kc_1 2\pi^2 \left( \frac{\lambda}{T} \right)^5 \leq \frac{\mathfrak{A}_1^2}{c_1^2} \cdot \frac{\partial \varrho_1}{\partial n_1} \partial \mathfrak{F}.$$

Bezieht man nun  $n_1$  auf die nach aussen,  $n_0$  auf die nach innen gerichtete Normale, so ändert sich das Vorzeichen der linken Seite, und die Gleichung wird:

$$(9) \quad \frac{1}{c_0} \iint A^2 \frac{\partial \varrho_0}{\partial n_0} \partial \mathfrak{f} = \frac{1}{c_1} \iint \mathfrak{A}_1^2 \frac{\partial \varrho_1}{\partial n_1} \partial \mathfrak{F}.$$

Mittelst dieser Bedingungsgleichung lässt sich das Verhältniss  $c_0 : c_1$  sofort durch directe Ausrechnung bestimmen, und erst dadurch sind die Amplituden (8) vollkommen bestimmt. Ist dies Verhältniss für eine beliebige Oeffnung gefunden, dann gilt es für alle. Wir haben jedoch gezeigt, dass das Princip der Gleichheit der Arbeiten erfordert  $c_0 = c_1$ , daher:

$$\iint \mathfrak{A}_1^2 \frac{\partial \varrho_1}{\partial n_1} \partial \mathfrak{F} = \iint A^2 \frac{\partial \varrho_0}{\partial n_0} \partial \mathfrak{f},$$

eine Gleichung, welche ihrer Bedeutung nach vollkommen mit der von mir gegebenen<sup>1)</sup> übereinstimmt.

Es ist also erwiesen, dass auch die Elasticitätstheorie zur Bestimmung der willkürlichen Constanten, somit zur Bestimmung der Amplituden des gebeugten Lichts als wesentliche Bedingung das Princip der Erhaltung der Energie einzuführen hat.

Es sei bei dieser Gelegenheit gestattet, diejenigen Bestrebungen zu erwähnen, deren Ziel die Bestimmung des Factors  $\frac{1}{\lambda q}$  und des Obliquitätsfactors  $\frac{\partial \varphi_1}{\partial n_1}$  war. So beweist zuerst Poisson<sup>2)</sup> in einem an Fresnel gerichteten Briefe, dass der von ihm immer unbestimmt gelassene Factor den Werth  $\frac{1}{\lambda q}$  besitze, ist jedoch über den Coëfficienten  $\lambda$  im Nenner sehr verwundert. — Im Verlaufe seiner, auf Grund der Elasticitätstheorie fussenden Entwicklungen gelangt Th. Wand<sup>3)</sup> zu demselben Resultate. — Kirchhoff<sup>4)</sup> erhält auf dem oben skizzirten Wege sowohl den Factor  $\frac{1}{\lambda q}$ , als auch den Obliquitätsfactor. — Schliesslich bestimmt W. Voigt<sup>5)</sup> in einer längern Untersuchung sowohl aus Fresnel's Theorie, als auch aus der Elasticitätstheorie beide Factoren. — Doch erwähnte keiner dieser Autoren die Nothwendigkeit des Princip's der Energie. In letzter Zeit jedoch stellte Th. Wand<sup>6)</sup> die Gleichung des Princip's der Energie für Longitudinalschwingungen auf.

Wir haben gezeigt, dass alle Theorien der Diffraction, mit Ausnahme der Phase des gebeugten Lichts, zu genau

1) Wied. Ann. IV. p. 319. 1878.

2) Fresnel, Oeuvres, II. p. 205. 1868.

3) Theorie der Elasticität fester Körper. p. 87. 1868.

4) l. c.

5) Wied. Ann. III. p. 532. 1876.

6) Wied. Ann. IV. p. 113. 1878.

demselben Resultate führen, solange man sich nur auf kleine Diffractionswinkel beschränkt; für grosse Beugungswinkel sind aber überhaupt alle Theorien unzulässig.

Jede Theorie musste annehmen, dass die Bewegung des einfallenden Lichts in der Fläche der Oeffnung so vor sich gehe, als ob der dunkle Schirm, der die Oeffnung enthält, gar nicht vorhanden wäre. Dies kann man annäherungsweise gelten lassen, solange die Dimensionen der Oeffnung zur Wellenlänge sehr gross sind; sobald jedoch dieselben mit den Wellenlängen von gleicher Grössenordnung sind, wie dies bei grossen Beugungswinkeln der Fall ist, ist diese Annahme durchaus unstatthaft.

Und dennoch machen wir Wellenlängenmessungen mit Gittern, deren durchsichtige Oeffnungen nur 2—5 Wellenlängen betragen, und dennoch stimmen die so erhaltenen Werthe mit den auf andern Wegen gefundenen genau überein.

Eine leichte Ueberlegung zeigt uns die Berechtigung dieses Vorgehens. Obwohl uns die Bewegungen in der Nähe der Oeffnungsränder gänzlich unbekannt sind, lässt sich mit Bestimmtheit behaupten, dass dieselben sämmtlich homogen sind, da die Beobachtung im gebeugten Lichte stets dieselben Wellenlängen nachwies, wie im einfallenden.

Die Amplitude und Phase der Bewegung kann sich nun längs der Fläche  $\S$  der Oeffnung beliebig ändern: die im gebeugten Strahle resultirende Bewegung lässt sich unter allen Umständen durch eine einfache Schwingung ausdrücken, deren Intensität jedoch nicht dieselbe ist, welche man von der ungestörten Bewegung zu erwarten hat.

Hat man nun eine Reihe solcher äquidistanter Oeffnungen, deren jede einzelne dieselbe einfache Schwingung ergibt, so folgt daraus unmittelbar, dass die Lagen der Hauptmaxima genau dieselben sind, ob nun die Lichtbewegung in den Flächen der Oeffnungen gestört oder ungestört vor sich gehen.

Wohl aber gibt es Thatsachen, wie die secundären Spectra und die Polarisation des gebeugten Lichts, welche sich aus den bisherigen Theorien der Diffraction nicht folgern lassen, und welche wahrscheinlich von der Modification der einfallenden Bewegung an den Oeffnungsrändern herrühren.

Budapest, den 1. Januar 1879.

---

**IX. Ueber die chemische Zusammensetzung der Gläser und die dadurch bedingte Widerstandsfähigkeit derselben gegen atmosphärische Einflüsse; von Rudolph Weber.**

---

Das Glas ist bereits seit einer längern Reihe von Jahren Gegenstand mannigfacher wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen, welche sowohl den Zweck hatten, die chemische Natur desselben zu erforschen, als auch viele für die Praxis wichtige Momente zu ermitteln.

Bereits 1830 veröffentlichten Dumas und Berthier<sup>1)</sup> umfangreiche Untersuchungen über die Zusammensetzung der wichtigsten, im Handel vorkommenden Glasarten, und aus diesen, sowie aus den spätern Arbeiten geht hervor, wie erheblich verschieden oft die für gleiche Zwecke bestimmten Gläser zusammengesetzt sind, und welche namhaften Abweichungen bei den einzelnen Glassorten vorkommen.

Meistens beziehen sich diese, sowie auch die in der Folgezeit ausgeführten Untersuchungen auf Gläser von guter Qualität; wesentlich geringer ist die Anzahl der Analysen fehlerhaft zusammengesetzter, nicht hinreichend widerständiger, an der Luft beschlagender, weicher Gläser,

---

1) Dingler's Journal, XXXIX. p. 27 und 43. 1830.

welche einer alten Hüttenregel zuwider aus sehr leichtflüssigen, zuviel alkalische Schmelzmittel enthaltenden Sätzen hergestellt worden sind.

Die Analysen derartiger, von Warrington<sup>1)</sup>, von Vogel und Reischauer<sup>2)</sup>, von Siegwart<sup>3)</sup> und Andern untersuchten Gläser bestätigen jene Erfahrung und ergeben, dass dieselben entweder einen beträchtlich geringern Gehalt an Kieselsäure haben, oder dass das Verhältniss der Mengen von Alkali und Kalkerde (oder deren Vertreter) ein anderes als bei den guten Glassorten ist.

Im Handel kommen nun vielfach Gläser vor, welche nicht gerade von ausgesprochen schlechter Qualität sind, die aber doch hinsichtlich ihrer Beschaffenheit den guten Fabrikaten merklich nachstehen und eine mittlere Stellung einnehmen. Ein zu grosser Gehalt an Schmelzmitteln, der Ersparniss an Brennstoff wegen angewendet, trägt die Schuld ihrer geringern Qualität.

Für die Praxis spielen die Gläser von mittlerer Qualität eine nicht unwichtige Rolle, und bei dem naturgemässen Bestreben der Glasproduzenten, an Brennstoff möglichst zu sparen, wird leicht die Grenze im Mischungsverhältnisse überschritten, welche eine nicht zulässige Abminderung der Güte der Fabrikate zur Folge hat. Den grössern oder geringern Ansprüchen gemäss, welche in den einzelnen praktischen Fällen an die Gläser gestellt sind, wird das jene Grenze bedingende Mischungsverhältniss ein anderes sein können.

Die vorliegenden zahlreichen Glasanalysen gewähren nun wohl ein Bild von der Zusammensetzung zweifellos guter und auch ausgesprochen mangelhafter Gläser; allein in nicht ausreichendem Umfange dürfte durch sie der Einfluss dargelegt sein, welchen eine verhältnissmässig geringe Variation des Mischungsverhältnisses auf die Eigenschaften

1) Erdmann's Journal, XXXVI. p. 37. 1845.

2) Dingler's Journal, CLII. p. 181. 1858.

3) Dingler's Journal, CCV. p. 42. 1872.

gerade derjenigen Gläser ausübt, die hinsichtlich ihrer Qualität auf jener Grenze stehen. Und gerade diesem Momente dürfte um deswillen ein grösseres praktisches Interesse beizumessen sein, weil die bei möglichster Brennstoffersparniss fabricirten Gläser die Massenproducte der Glasindustrie sind.

Der Verfasser hat sich bestrebt, zur Ausfüllung dieser Lücke beizutragen und hat eine grössere Anzahl von Glasarten, nämlich eine Reihe entschieden guter, zweifellos mangelhafter und auch solcher Gläser untersucht, welche den praktischen Ansprüchen nicht durchweg genügen, sich schon den merklich fehlerhaften Gläsern hinneigen und gewissermassen den Uebergang zwischen jenen Glasarten vermitteln. In dieser Reihe von Proben sind die hauptsächlichsten Glasarten mit Ausnahme des thonerdereichen Grünglases vertreten, nämlich sowohl Spiegel-, Fenster-, Hohl-, sowie Krystallgläser. Jede dieser einzelnen Gruppen enthält Gläser von guter, mittlerer und geringer Qualität.

Bei dieser Untersuchung hatte sich der Verfasser der umsichtigen Beihülfe der Herren S. E. Simon und H. Geitel zu erfreuen, wofür derselbe seinen Dank ausspricht.

Dem Grundplane der Untersuchung gemäss wurde besondere Sorgfalt auf die Ermittlung der Qualität der Gläser verwendet; es wurde ihre Stellung zu einander hinsichtlich ihrer Beschaffenheit, resp. ihrer grössern oder geringern Mangelhaftigkeit ermittelt, um Aufschluss darüber zu erhalten, welchen Einfluss auch schon eine geringere Variation des Mischungsverhältnisses auf die Qualität, namentlich der auf der Grenze stehenden Gläser ausübt.

Ueber den Prüfungsmodus sei zunächst Folgendes bemerkt:

Als gute Gläser wurden diejenigen angesehen, welche sich unter den Verhältnissen, denen das Glas bei seinem Gebrauche ausgesetzt ist, während längerer Zeit gut erhalten haben. Proben von Tafelgläsern, welche während längerer Jahre in den Fenstern bewohnter Räume sich

befunden haben, dabei der Wirkung der feuchten Niederschläge, der Wärme, sowie des Sonnenlichts ausgesetzt gewesen sind, ohne einen bemerkbaren Angriff erlitten zu haben, standen dem Verfasser zu Gebote. Er untersuchte dann Proben von Spiegelscheiben, welche selbst nach einer längern Reihe von Jahren nicht beschlagen waren, sowie auch aus Spiegelglas gefertigte Schliffstücke, welche Theile optischer Instrumente (Spiegel von Sextanten, kleine Linsen) bildeten und weder bei dem Gebrauche der Instrumente, noch nach längerer Zeit der Verwahrung derselben (in Kästen) eine nachtheilige Veränderung erlitten hatten. Aehnliche Proben von bewährten optischen Gläsern stellten dem Verfasser die Optiker Fr. Schmidt und Hänsch in Berlin zur Verfügung.

Gutes Hohlglas charakterisirt sich vor allem durch das gemeinsame Kennzeichen guter Gläser, an der Luft nicht zu beschlagen, sowie auch dadurch, dass der Staub auf demselben weniger haftet.

Gute Gläser erhalten sich auch unverändert, wenn sie mit Hüllen oder Kapseln leicht überdeckt, in stagnirenden Luftschichten während längerer Zeiträume verbleiben, wogegen mangelhafte Gläser unter solchen Umständen erfahrungsmässig leicht Anflüge bekommen. Bei mangelhaften optischen Gläsern wird dieses für den Gebrauch so ungünstige Verhalten öfter wahrgenommen.

Die mangelhaften Gläser werden bekanntlich an der Luft feucht oder beschlagen mit einem reifartigen Gebilde, welches sich nach dem Abwischen alsbald erneuert. Solche Gläser erblinden infolge der chemischen Veränderung der Oberfläche und bekommen häufig die bekannten farbigen Anflüge, welche von dünnen Schichten der Zersetzungsproducte herrühren. Zuweilen erscheint die Oberfläche solcher Gläser mit zahllosen Haarrissen gleichsam überkleidet, und unter Umständen, vielleicht unter Mitwirkung dauernder Erschütterungen, vertiefen sich diese Risse zu Sprüngen, welche die zweite Oberfläche erreichen, so dass mitunter eine völlige Zerklüftung der Glasgegenstände eintritt.



Gläser, bei welchen die mangelhafte Qualität weniger ausgeprägt ist, zeigen erst nach längerer Zeit, namentlich in feuchten Räumen, insbesondere in stagnirenden Luftschichten, mehr oder weniger deutliche Beschläge. Bei mangelhaften Fensterscheiben zeigt sich der Fehler nach längerem Aufbewahren in den Lagerräumen, namentlich wenn die Tafeln in Kisten verpackt stehen bleiben. Neben bessern Scheiben in Fenster eingesetzt, tritt die mehr oder weniger geringere Qualität durch eine stärkere Neigung zum Bestäuben, als dieses bei den guten Sorten der Fall ist, hervor. Werden mangelhaft zusammengesetzte Hohlgläser zu Glocken etc. verarbeitet, so beschlagen namentlich leicht deren innere Wandungen, sobald durch Deckel oder Abschlüsse der Luftwechsel im Innern beschränkt wird.

Die bei dem längern Gebrauche der Gläser sich herausstellende Qualität kündigt sich bereits schon an, wenn die betreffenden, durch sorgfältiges Abwaschen mit Alkohol gesäuberten Gegenstände oder Probestücke unter gleichen Verhältnissen, (etwa in einer gut bedeckten Holzkiste), während einer Zeit von 6—12 Monaten sich überlassen bleiben. Der verschiedene Grad der Fehlerhaftigkeit gibt sich dann durch einen geringern und stärkern Grad des Beschlagens kund, während die bewährten Gläser unverändert bleiben.

Hand in Hand mit dem aus dem Gebrauche unmittelbar ersenen und durch letzteres Verfahren angezeigten Verhalten gehen die Ergebnisse eines Prüfungsverfahrens, welches früher von dem Verfasser<sup>1)</sup> beschrieben worden ist und den Zweck hatte, die namentlich für optische Zwecke bestimmten Gläser auf ihre Güte zu prüfen. Es besteht dieses Verfahren darin, dass die mittelst Alkohol sorgfältigst gereinigten Probestücke während 24 Stunden über eine mit einer Glasglocke überdeckte, starke, rauchende Salzsäure enthaltende Schale gelegt und als-

1) Verhandl. des Vereins zur Beförd. d. Gew. i. Preussen. 1863. p. 131. Dingler's Journ. CLXXI. p. 129. 1863.

dann behufs der Verdunstung der condensirten Säurepartikel 24 Stunden in einen abgeschlossenen Raum gestellt werden. Je nachdem nun die Gläser mehr oder weniger zum Beschlagen neigen, zeigt sich auf ihnen ein mehr oder weniger starker, weisser Beschlag, welcher sich bei den auf der Grenze stehenden Gläsern zu einem zarten Hauche abmindert, der bei den bewährten Gläsern unmerklich wird. Zur Beurtheilung der nur wenig beschlagenden Scheiben hat der Verfasser es jetzt als sehr zweckmässig erkannt, die abgedunsteten Scheiben einem Fenster parallel zu halten und sie dann unter einem Winkel von 30—40° zu beobachten, wobei sich die zartesten hauchförmigen Beschläge erkennen und ihrer Stärke nach mit den Beschlägen anderer Scheiben bequem vergleichen lassen.

Es hat dieses Verfahren bei der grossen Zahl der Proben, auf welches es jetzt angewendet worden, eine völlige Uebereinstimmung mit den durch den Gebrauch erkannten Eigenschaften ergeben, und es kann nach demselben die Beschaffenheit der Gläser leicht vergleichungsweise festgestellt werden.

Zu den Kennzeichen beschlagender Gläser gehört auch das Rauwerden ihrer Oberfläche beim Erhitzen, worauf schon von Scholz (1820)<sup>1)</sup> hingewiesen und welches später von Splittgerber, sowie von Vogel und Reischauer näher erörtert worden ist. Nach den Beobachtungen des Verfassers tritt dieses Rauwerden erst bei den verhältnissmässig schlechten Glassorten ein, und werden durch dasselbe schon entschieden fehlerhafte Gläser des Handels nicht immer als solche erkannt.

Der Verfasser hat dem obigen, in der Reaction der Salzsäuredünste bestehenden Prüfungsverfahren den Vorzug vor den Methoden geben müssen, welche auf der Einwirkung flüssiger Substanzen, wie Chlorzinklösung etc., beruhen. Auch ist dem Verfasser das schon vor 1820<sup>2)</sup> bekannt gewesene Prüfungsverfahren von Guyton-Morveau

1) Jahrbuch des polyt. Instituts in Wien. Bd. II. p. 176.

2) Ebendasselbst p. 181.

nicht unbekannt geblieben, nach welchem die zu prüfenden Glasproben in einem Tiegel, eingebettet in Eisenvitriol, bis zum Glühen erhitzt werden.<sup>1)</sup>

Der Verfasser stellt nachstehend die Ergebnisse der quantitativen Analyse solcher Glasproben zusammen, deren Qualität einerseits nach dem Gebrauche, sowie nach längerem Aufbewahren (9—12 Monate), andererseits mittelst des beschriebenen Salzsäureverfahrens bestimmt wurde. Die Ergebnisse des letztern waren stets in Uebereinstimmung mit den Gebrauchserfahrungen.

Die Bestimmung der Kieselsäure, sowie der übrigen Bestandtheile, mit Ausnahme der Alkalien, erfolgte nach dem bekannten Aufschlussverfahren mittelst Soda; die Letzteren wurden in der üblichen Weise durch Zersetzung des Glaspulvers mittelst Flusssäure etc. bestimmt. Nur in wenigen Fällen sind aus diesen Lösungen auch die Erden bestimmt, wobei dann der Rest als Kieselsäure verrechnet wurde.

Die Zahlen sind in zwei Hauptgruppen gebracht; die erste derselben enthält die Daten betreffend die Kalkalkaligläser; die zweite, weniger umfangreichere, betrifft die Bleigläser.

Unter den die Zusammensetzung ausdrückenden Zahlenreihen befindet sich ein Vermerk, welcher den Sättigungsgrad der betreffenden Gläser, d. h. das Verhältniss der Anzahl der Aequivalente der vorhandenen Kieselsäure zu der der Kalkerde (und deren Vertreter) und der der Alkalien darstellt. Bei der Berechnung dieses Verhältnisses sind folgende Zahlen für die Aequivalente zu Grunde gelegt:

$\text{SiO}_2 = 30$	$\text{CaO} = 28$	$\text{MgO} = 20$
$\text{Na}_2\text{O} = 31$	$\text{K}_2\text{O} = 47,1$	$\text{PbO} = 111,5.$

1) Siehe auch Benrath, die Glasfabrikation. p. 18. (Vieweg 1875.)

Tabelle Aa. Mangelhafte Gläser.

Nummer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Glasart	Fensterglas	Fensterglas	Fenster- glas	Fenster- glas	Fensterglas	Fensterglas	Fenster- glas	Fenster- glas	Fenster- glas	Fensterglas	Böhrren
Kieselsäure . .	70,74	70,15	66,44	64,36	64,55	68,62	64,64	62,06	63,95	63,90	63,40
Thonerde . .	1,50	1,74	0,84	2,85	2,73	1,48	1,58	2,10	2,01	3,30	2,67
Kalkerde . .	4,50	5,22	7,24	8,27	8,74	7,88	8,14	8,40	7,91	9,11	13,75
Magnesia . .	0,09	0,13	0,23	0,22	0,32	0,09	0,14	0,12	0,10	0,37	—
Kali . . . .	20,01	22,68	25,16	23,75	23,56	24,58	22,92	26,86	25,77	23,16	19,86
Natron . . .	3,21	—	—	—	—	1,96	1,75	—	—	—	—
Summa	100,05	99,92	99,91	99,45	99,90	99,61	99,27	99,54	99,74	99,84	99,68
$\text{SiO}_2 \left( \frac{\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}}{\text{MgO} + \text{K}_2\text{O}} \right)$	14,6:1:3,2	12,5:1:2,5	8,2:1:2	7:1:1,6	6,6:1:1,5	7,5:1:2	7,4:1:1,8	6,9:1:2	7,5:1:2	6,2:1:1,4	4,3:1:0,85
Nummer	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Glasart	Spiegel- glas	Fenster- glas	Fensterglas	Fenster- glas	Spiegelglas	Spiegel- glas	Spiegelglas	Vendian. Becker.	Butter- glocke	Fensterglas	Glocke
Kieselsäure . .	62,78	66,64	70,42	70,00	74,21	72,66	74,29	71,33	75,80	69,38	74,88
Thonerde . .	2,57	2,67	2,14	3,45	0,88	1,44	1,23	2,14	1,36	2,14	1,36
Kalkerde . .	5,51	7,38	5,71	7,47	3,95	4,26	3,49	3,21	1,76	7,23	5,81
Magnesia . .	0,23	0,11	0,42	0,22	0,65	—	—	1,16	—	0,25	0,04
Kali . . . .	16,44	1,05	1,12	0,55	4,20	4,36	7,10	2,75	1,75	0,83	—
Natron . . .	12,46	22,45	20,74	18,71	16,45	16,57	13,74	19,27	18,25	19,70	17,70
Summa	99,99	100,30	100,55	100,40	100,34	99,29	99,85	99,86	99,37*	99,53	99,79
$\text{SiO}_2 \left( \frac{\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}}{\text{MgO} + \text{K}_2\text{O}} \right)$	10:1:3,6	8,4:1:2,8	10,4:1:3	8,4:1:2,2	14,3:1:3,5	16:1:4	19,8:1:4,7	13,7:1:4	40:1:9,9	8,5:1:2,4	12:1:2,7

\*) 0,48 80°

Bemerkungen, betreffend die Eigenschaften dieser Gläser. Die Gläser 1–12 sind Kaligläser; die folgenden bis 22 enthalten neben Kali vorwiegend Natron.

Zu 1, 2 und 3. Diese Proben Scheibenglas beschlagen an der Luft mit Feuchtigkeit. Sie sind mit feinen Haarrissen bedeckt. Durch Salzsäuredunst entstehen starke, weisse Beschläge. Beim Erhitzen werden sie stark rauh, und es sondern sich schuppenartige Blättchen ab.

Zu 4 und 5. Es sind dies Proben von erblindeten Fensterscheiben. Sie beschlagen durch Salzsäuredunst sehr stark, werden beim Erhitzen rauh, verhalten sich den vorstehenden im Uebrigen sehr ähnlich.

Zu 6, 7, 8 und 9. Diese Proben stammen von zwei noch nicht erblindeten, aber an der Luft stark feucht werdenden Scheiben her. Sie beschlagen stark durch Salzsäuredunst, werden durch Erhitzen rauh und gehören, insbesondere die Nr. 6, 7, 8 wie die vorstehenden, zu den sehr mangelhaften Glasarten.

Zu 10. Auch diese Probe wird an der Luft feucht, obschon weniger als vorstehende; sie beschlägt durch Salzsäure immerhin noch stark, desgleichen auch beim Erhitzen.

Zu 11. Die Probe ist ein Bruchstück einer von dem Prof. A. Mitscherlich dem Verfasser mitgetheilten Glasröhre, welche aus einer leicht zersetzlichen Glasmasse besteht, die durch längeres Kochen mit Wasser einen augenfällig starken Angriff erlitten hat. Salzsäuredünste wirken stark darauf ein.

Zu 12. Die Probe ist ein Stück feucht beschlagendes, vollständig zerklüftetes Spiegelglas, welches in dem Schaufenster eines an einer sehr belebten Strasse gelegenen Berliner Verkaufsllocs sich befunden und nach und nach diese merkwürdige mechanische Veränderung erlitten hat. Die dauernden Erschütterungen mögen die Zerklüftung der anfangs möglicherweise rissigen Platte verursacht haben.

Zu 13. Es ist dies ein Probestück von einer in einer Schrankthür (kinematische Sammlung der Königl. Gewerbeakademie in Berlin) befindlich gewesenen Scheibe, welche

sich mit einem höchst zarten, langfaserigen Krystallgebilde bedeckte, das an feuchter Luft zerfloss und nach dem Abwischen sich bald erneuerte. Sehr stark wurde diese Platte von Salzsäuredünsten beschlagen und rauhete stark beim Erhitzen.

Zu 14. Diese stark natronhaltige Glasscheibe bedeckt sich mit einem reifartigen Gebilde. Gegen Salzsäure verhält sie sich wie die vorstehend erörterten schlechten Kaligläser; desgleichen wird sie wie diese beim Erhitzen stark rauh.

Zu 15. Diese an der Luft blind gewordene Scheibe verhält sich ähnlich wie die vorigen. Sie beschlägt stark durch Salzsäuredunst, wird auch rauh beim Erhitzen.

Zu 16, 17 und 18. Diese drei Gläser stammen von Spiegeln, welche an der Luft stark beschlagen. Sie werden durch die Dünste der Salzsäure stark afficirt und rauhen stark beim Erhitzen. Nr. 16 und 17 haben eine sehr ähnliche Zusammensetzung.

Zu 19. Die untersuchte Probe ist ein Bruchstück eines aus dem Berliner Gewerbemuseum stammenden (wahrscheinlich venetianischen) Bechers, dessen Oberfläche sich mit zarten Krystallen bedeckt, die an feuchter Luft zerfliessen.

Zu 20. Der Verfasser verdankt diese, schon zu den abnormen Glasgebilden gehörende Probe dem Hrn. Chemiker H. Geitel. Dieselbe ist das Bruchstück von einer in einem Glasgeschäft zu Wernigerode gekauften Glocke, welche bei zufälligem Erhitzen in einer Ofenröhre mit einem rauhen Ueberzuge sich bedeckte. Dieselbe lässt erkennen, dass schon ein Kalkgehalt von 1,76% genügt, um eine Glasmasse zu bilden, welche verarbeitet werden kann, freilich aber zu äusserst mangelhaften Fabrikaten. Es bildet sich beim Verblasen solcher Glasmasse (durch Verflüchtigung von Alkali) wohl eine härtere Kruste, welche der Luft einigen Widerstand leistet; denn als durch Abschleifen und Poliren eine neue glatte Oberfläche hergestellt worden, trat die leichte Veränderlichkeit dieser

kalkarmen Glasmasse durch starkes Beschlagen sehr augenfällig hervor.

Zu 21. Die Scheibe, von welcher diese Probe stammt, befand sich neben andern Scheiben in einer Hofthür und machte sich daselbst durch reifartiges Beschlagen bemerklich. Sie reagierte deutlich gegen Salzsäuredunst, rauhete indess nur sehr schwach beim Erhitzen.

Zu 22. Ein besonderes Interesse bietet diese Probe, ein Bruchstück von einer der Glocken dar, welche ein Berliner Wachswaarenfabrikant in grosser Anzahl zum Umschliessen kleiner Wachfiguren benutzt hatte. Letztere waren auf Pappkästen befestigt, mit denen jene Schutzglocken verbunden waren. Nach Verlauf von ca. sechs Monaten beschlugen die innern Wandungen dieser Glocken und zwar so stark, dass die Abnehmer die Gegenstände zurückwiesen. Dieses von dem Figurenfabrikanten dem Verfasser zur Prüfung vorgelegte Glas charakterisirte sich durch die Salzsäureprobe als ein mangelhaftes. Wie die Analyse ergibt, so trägt der geringe Gehalt an Kalk die Schuld daran.

Die im Folgenden zusammengestellten Versuchsdata beziehen sich auf Gläser, welche nicht zu den ausgesprochen mangelhaften gehören, doch auch nicht durchweg den Gebrauchsansprüchen genügen und zu den geringern Sorten hinneigen, resp. als Sorten von mittlerer Qualität anzusprechen sind. Mögen manche der unten näher beschriebenen Tafel- und Spiegelgläser dieser Art als Fensterglas nicht gerade verwerflich und zur Herstellung von Spiegeln angängig sein, so sind die betreffenden Spiegelgläser für optische Zwecke doch entschieden ungeeignet.

Tabelle A.b. siehe p. 442.

Bemerkungen. Zu 23. Die Probe stammt von einer Fensterscheibe, welche etwas mehr als andere in ihrer Nähe befindliche zum Bestäuben neigte. Sie gab durch Chlorwasserstoff einen geringen hauchartigen Beschlag.



Tabelle Ab. Gläser von mittlerer Beschaffenheit.

Nummer	23	24	25	26	27
Glasart	Fensterglas	Spiegelglas	Spiegelglas	Spiegelglas	Spiegelglas
Kieselsäure . . .	73,66	72,28	71,71	74,49	75,81
Thonerde . . .	2,27	1,48	1,33	1,19	1,00
Kalkerde . . .	8,32	7,45	8,01	8,86	8,17
Magnesia . . .	0,22	0,25	0,08	0,05	0,12
Kali . . . . .	—	10,30	0,61	—	0,43
Natron . . . .	15,28	8,24	17,62	15,94	14,15
Summa	99,75	100,00	99,31	100,53	99,68
SiO <sub>2</sub> : (CaO:K <sub>2</sub> O) (MgO Na <sub>2</sub> O)	8:1:1,6	8,6:1:1,7	8,3:1:2	7,8:1:1,6	8,6:1:1,6

Nummer	28	29	30	31
Glasart	Fensterglas	Fenster- glas	Fensterglas	Fensterglas
Kieselsäure . . .	73,63	70,90	70,33 *)	69,81
Thonerde . . .	2,01	1,78	2,13	1,38
Kalkerde . . .	6,79	13,10	12,35	15,07
Magnesia . . .	0,31	—	0,24	0,09
Kali . . . . .	—	—	—	—
Natron . . . .	16,64	14,68	14,95	12,69
Summa	99,38	100,46	100,00	99,04
SiO <sub>2</sub> : (CaO:K <sub>2</sub> O) (MgO Na <sub>2</sub> O)	9,5:1:2	5:1:1	5,2:1:1	4,3:1:0,7

\*) Kieselsäure als Rest (Flussäureanalyse).

Zu 24, 25, 26 und 27. Die Proben sind Spiegelglas. Von diesen beschlug Nr. 24 an der Luft doch schon merklich und stärker als die drei letztern, welche nur sehr schwach behaucht erschienen. Von gleicher Abstufung waren die zwar geringen, aber doch bemerklichen Hauche, welche die Platten vom Salzsäuredunst erfuhren. Ein Rauwerden trat beim Erhitzen nicht mehr ein; bei Nr. 24 indessen verminderte sich etwas der Glanz der Oberfläche. Jenes Glas ist ein gemischtes Kalinatronglas, ersteres Alkali vorwiegend enthaltend. Das Verhalten dieser und anderer vom Verfasser untersuchten Glasproben bestätigt die Erfahrung, dass die Kaligläser bei ähnlicher

Zusammensetzung leichter als die Natrongläser angreifbar sind. Zu optischen Zwecken sind sämtliche vier Proben nicht empfehlenswerth.

Zu 28. Probe einer Fensterscheibe, die an der Luft etwas beschlägt, den Staub stark bindet. Sie erhält durch Säuredunst, aber nicht durch Erhitzen, einen merklichen Anflug.

Zu 29. Probe einer an der Luft schwach blau angelaufenen Scheibe, welche um deswillen ausgewechselt wurde. Sie beschlägt nur schwach mit Salzsäuredunst.

Zu 30. Probe eines Tafelglases, das, wenngleich in einem sehr geringen Umfang, beim Gebrauch Neigung zum Beschlagen gezeigt hat. Die Dünste von Salzsäure rufen einen entschieden deutlicheren Hauch als bei den mehr geschätzten Gattungen der Tafelgläser hervor.

Zu 31. Die Probe stammt von einer Fensterscheibe, die mehr als die ihr benachbarten Neigung zum Bestäuben zeigte. Salzsäuredunst erzeugte auf ihr nur einen sehr geringen Hauch. Sowohl diese als die vorige Probe zeigte beim Erhitzen keine Veränderung, und bildet letztere den Uebergang zu der folgenden Kategorie.

Tabelle A c. Bewährte Gläser.

Nummer	32	33	34	35	36	37
Glasart	Fensterglas	Fensterglas	Fensterglas	Fensterglas	Fensterglas	Fensterglas
Kieselsäure . . .	71,23	71,03	71,92*)	73,35*)	72,68*)	72,66*)
Thonerde . . .	1,70	2,98	0,85	0,73	1,06	0,95
Kalkerde . . .	16,39	15,62	13,65	11,91	12,76	15,20
Magnesia . . .	0,20	0,15	0,16	0,71	0,26	0,25
Kali . . . . .	—	—	—	—	—	—
Natron . . . .	10,78	10,76	13,42	13,12	13,24	10,94
Summa	100,30	100,54	100,00	100,00	100,00	100,00
SiO <sub>2</sub> : $\left( \begin{smallmatrix} \text{CaO: K}_2\text{O} \\ \text{MgO Na}_2\text{O} \end{smallmatrix} \right)$	4,0:1:0,6	4,2:1:0,6	4,8:1:0,88	5,3:1:0,9	5,2:1:0,9	4,4:1:0,6

\*) Kieselsäure als Rest (Analyse mittelst Flusssäure).

Nummer	38	39	40	41	42	43
Glasart	Spiegelglas	Kron- leuchter	Böhm. Schleifglas	Hohlglas	Hohlglas	Optisches Glas
Kieselsäure . . .	70,58	74,58	75,81	72,13	75,23	70,07
Thonerde . . .	1,01	1,23	1,01	1,41	2,12	1,02
Kalkerde . . .	16,07	5,57	7,38	11,51	8,00	12,13
Magnesia . . .	0,80	0,14	0,10	—	0,03	0,82
Kali . . .	—	17,90	11,39	5,66	6,38	15,03
Natron . . .	11,77	0,34 <sup>Bei</sup>	4,84	10,06	8,84	2,00
Summa	99,23	99,76	100,53	100,77	100,60	100,57
$\text{SiO}_2 : \left( \begin{smallmatrix} \text{CaO} : \text{K}_2\text{O} \\ \text{MgO} : \text{Na}_2\text{O} \end{smallmatrix} \right)$	3,8:1:0,6	12,5:1:2	9,6:1:1,5	5,8:1:1	8,8:1:1,5	5,2:1:0,85

Bemerkungen. Zu 32, 33. Die Proben stammen von Scheiben, welche während mehrerer Jahre in einem Fenster sich befunden haben. Letztere befand sich 25 Jahre in dem Fenster eines nach der Sonnenseite gelegenen Berliner Volksschullocals. Salzsäuredünste erzeugten auf dieser Probe einen kaum merklichen Hauch.

Zu 34, 35, 36 und 37. Erstere drei sind Proben von inländischen Tafelgläsern, welche im besten Rufe stehen; Nr. 37 ist eine Probe von bewährtem belgischem Fensterglas. Die Scheiben haben sich auf einem Lager-speicher länger als ein Jahr befunden und keine Spur einer Veränderung bekundet. Bei der Berührung mit Salzsäuredämpfen nehmen sie nur sehr unerhebliche Beschläge an. Es hatte den Anschein, als ob letztere Probe (37) etwas mehr davon behaucht wurde.

Zu 38. Probestück eines Spiegelglases. Dasselbe zeigt ein der vorigen Nummer gleichstehendes Verhalten.

Nr. 39 und 40 sind böhmische Krystallgläser, die sich durchaus bewährt und auch gegen Salzsäure keine bemerkbare Reaction gezeigt haben.

Nr. 41 und 42 sind Proben von bewährten Hohlgläsern, deren gute Qualität die Salzsäurereaction gleichfalls bekundete.

Nr. 43. Diese Glasprobe verdankt der Verfasser den Mechanikern Schmidt und Hänsch in Berlin, welche

solches Glas für optische Zwecke (zum Schleifen von Linsen, Prismen etc.) verwenden und dasselbe zwar als etwas hart, seiner Unveränderlichkeit halber aber als besonders geeignet befunden haben. Nachdem von der feinpolirten Probeplatte der condensirte Salzsäuredunst verschwunden war, konnte ein auf eine Einwirkung hindeutender Hauch nicht erkannt werden.

Die folgende Zahlenreihe enthält die Daten der Analysen von Bleigläsern, nämlich von Krystall- und Flintglassorten.

Tabelle B. Bleigläser.

Nummer	44	45	46	47	48	49
Glasart	Krystall- glas	Krystall- glas	Krystall- glas	Flintglas	Flintglas	Flintglas
Kieselsäure . . .	53,70	53,70	52,41	45,24	40,65	38,35
Thonerde . . .	1,12	1,07	0,96	0,82	0,77	1,20
Kalk . . . . .	0,17	0,59	0,77	0,36	0,22	0,50
Bleioxyd . . .	37,02	34,91	35,24	47,06	51,18	62,36
Kali . . . . .	7,36	9,12	10,37	6,80	6,62	3,11
Natron . . . .	0,70	0,30	Magnesia 0,08	—	—	Magnesia 0,07
Summa	100,07	99,69	99,83	100,28	99,44	100,59
Si O <sub>2</sub> : $\left( \begin{smallmatrix} \text{PbO: K}_2\text{O} \\ \text{CaO Na}_2\text{O} \end{smallmatrix} \right)$	5,3:1:0,5	5,3:1:0,6	5,1:1:0,64	3,5:1:0,33	2,9:1:0,3	1,9:1:0,1

Bemerkungen. Zu 44, 45, 46. Die Proben stammen von Hohlglasartikeln der sehr renommirten Krystallerien zu St. Louis, St. Lambert und Baccarat. Die Gläser sind vortreffliche Fabrikate, welche durchaus nicht beschlagen. Sie zeigen, den Salzsäuredünsten ausgesetzt, einen nur verschwindend geringen Hauch, welcher die etwas leichtere Zersetzlichkeit der Bleigläser bekundet.

Zu 47. Dies ist eine Probe von dem Flintglase, welches von den Optikern Fr. Schmidt und Hänsch in Berlin als ein sehr bewährtes, dem Beschlage nicht unterworfenen Glas bezeichnet und von ihnen vielfach verwendet wird.

Zu 48. Dieses Glas ist von der genannten Firma

als der Luft entschieden weniger widerständig befunden worden; es neigt zum Beschlagen.

Zu 49. Dieses Glas hat nach den Erfahrungen von Schmidt und Hänsch die Neigung zum Beschlagen in einem sehr ausgesprochenen Grade. Die Flächen eines daraus geschliffenen Prismas haben sich nach kurzer Zeit mit regenbogenfarbigen Beschlägen überzogen.

Was nun die Beziehung betrifft, welche zwischen der Zusammensetzung der untersuchten Gläser und deren Widerstandsfähigkeit obwaltet, so sprechen auch diese Analysen dafür, dass weder die absolute, oft beträchtliche Menge von Kieselsäure, noch eine an sich geringe Menge von Alkali die Güte der Gläser bedingen, sondern, dass ausser dem richtigen Verhältnisse der Mengen von Kieselsäure und Basen (Kalk und Alkali), das Verhältniss der Quantitäten letzterer zu einander auf die Eigenschaften der Gläser einen besonders maassgebenden Einfluss ausübt. Sehr entschieden zeigt sich dies z. B. bei der Glasprobe Nr. 22, welche trotz des 74,88% betragenden Gehalts an Kieselsäure (grösser als der durchschnittliche Betrag vieler bewährter Glassorten) entschieden mangelhaft ist. Der Grund dieses Fehlers liegt darin, dass bei dem nur 5,81% betragenden Gehalte an Kalk die Anzahl der Aequivalente von Kalk und Alkali sich wie 1:2,7 verhält, zu wenig Kalk im Verhältniss zum Alkali vorhanden ist.

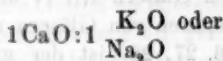
Die in der Tabelle Aa zusammengestellten Zahlen, welche die Zusammensetzung von entschieden mangelhaften Gläsern ausdrücken, lassen erkennen, dass bei der Mehrzahl der untersuchten Proben die Anzahl der Aequivalente Kieselsäure zu der der Basen (Kalk und Alkali) in einem geringern Verhältnisse als 3:1 steht und dabei zugleich (mit Ausnahme der Nr. 11) die Aequivalentenzahl der Alkalien grösser als die der Kalkerde ist, bei mehreren das Anderthalbfache, das Doppelte, ja das Vier- und bei Nr. 20 sogar mehr als das Neunfache beträgt.

Bei den als mittlere Qualitäten bezeichneten, zu den

guten Sorten indessen mehr hinneigenden Glassorten (vgl. Tab. A b) variirt das Verhältniss der Aequivalentenzahlen von Kalk und Alkali zwischen dem gleichen, dem andert-halbfachen bis zu dem doppelten Betrage, während in der Regel weniger als drei Aequivalente Kieselsäure auf jedes der Basen kommen.

Ueberblickt man die Zahlen, welche die Zusammensetzung der guten Gläser ausdrücken, so treten hier gewisse Gesetzmässigkeiten hervor; aber es lässt sich daraus auf das Entschiedenste erkennen, dass diese Qualität der Gläser nicht durch ein Mischungsverhältniss bedingt ist, sondern dass bei mannichfacher Variation der Zusammensetzung Gläser von guter Beschaffenheit resultiren. Dabei zeigt sich nun eine Aehnlichkeit in der Zusammensetzung der ihrer Bestimmung nach zusammengehörenden Gläser, während eine entschiedene Abweichung in der durchschnittlichen Zusammensetzung der verschiedenen Gruppen hervortritt. So haben z. B. die Fenstergläser der Mehrzahl nach etwas weniger als drei Aequivalente Kieselsäure auf jedes Aequivalent der Basen, während eine etwas kleinere Menge von Alkali als einem Aequivalente entspricht, auf jedes Aequivalent Kalkerde kommt. Die Zusammensetzung des Glases Nr. 41 entspricht näherungsweise dem Aequivalentverhältnisse: 6 Kieselsäure, 1 Kalk, 1 Alkali, welches bekanntlich als ein geeignetes angesehen wird.

Aber nicht dieser Formel allein entspricht die Zusammensetzung der guten, widerständigen Gläser. Die Analyse der mit Nr. 39, 40 und 42 bezeichneten Schleifgläser lässt erkennen, dass der Gehalt an Alkali namhaft grösser als dem Aequivalentverhältnisse:



entsprechend ist, wogegen dann aber die Anzahl der auf jedes Aequivalent der Basen kommenden Aequivalente Kieselsäure mehr als das Dreifache beträgt. Hierdurch wird das bei andern an Kieselsäure ärmeren Glassorten als Miss-

verhältniss sich darstellende Aequivalentverhältniss von Kalk zu Kieselsäure compensirt. — Vergleicht man z. B. die Zusammensetzung der mangelhaften Gläser Nr. 3, 4 und 5 mit der Zusammensetzung der guten Gläser Nr. 39, 40, 42, so stellt sich ein ähnliches Verhältniss in der Anzahl der Aequivalente von Kalk und Alkali, etwa 1 Kalk zu 1,5 Alkali, heraus, und doch haben sie bei ihrem verschiedenen Gehalt an Kieselsäure so wesentlich abweichende Eigenschaften.

Bei guten Fenstergläsern dagegen erreicht meistens, wie oben bemerkt, die Menge der Kieselsäure nicht die dreifache Aequivalentzahl der Basen; dafür aber ist auf jedes Aequivalent Alkali etwas mehr als ein Aequivalent Kalkerde vorhanden.

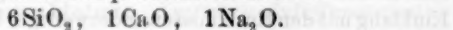
In der Möglichkeit der Ausgleichung eines für gewisse Fälle als ungünstig sich darstellenden Verhältnisses durch ein entsprechend grösseres Maass eines andern Bestandtheils beruht ein für die Glasindustrie besonders zu betonendes, entschieden sehr wichtiges Moment, weil ein gewisses Mischungsverhältniss einzelner Bestandtheile, so der Kalkerde und der Alkalien, Eigenschaften der Gläser bedingt, welche dieselben für bestimmte Zwecke besonders geeignet machen.

Die vorstehenden Analysen der bewährten Gläser, sowie der mittleren und der mangelhaften Gattungen geben ein ungefähres Bild von den Zahlenverhältnissen, welche eine derartige Ausgleichung mehr oder weniger bedingen. So ergibt sich z. B., dass (Nr. 22) bei einem Aequivalentverhältniss von  $1\text{CaO}$  zu  $2,7\text{Na}_2\text{O}$  durch  $12,5\text{SiO}_2$  ersteres ungünstige Verhältniss noch nicht compensirt wird. Aehnliches gilt von den Gläsern Nr. 17 und 18.

Bei den Beispielen von Gläsern mittlerer Beschaffenheit, vgl. Nr. 26, 27, 28, ist der grössere Alkaligehalt (1,6 resp. 2 Aequivalente auf 1 Aequivalent Kalk) durch den grössern Gehalt an Kieselsäure, und der geringe Gehalt an Kieselsäure der Nr. 33 im wesentlichen durch den zurücktretenden Alkaligehalt ausgeglichen.



Die Zusammensetzung bewährter Fenstergläser entfernt sich nicht weit von dem Aequivalentverhältniss:



Im allgemeinen charakterisirt sich die Abweichung dadurch, dass ein geringerer Alkaligehalt, nämlich 0,7 — 0,9 Aequivalente Alkali auf 1 Aequivalent Kalk und ein durchschnittlich geringerer Gehalt als 6 Aequivalente Kieselsäure vorhanden ist, welcher durch ersteres Verhältniss seine Ausgleichung findet.

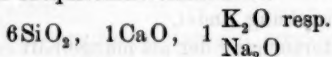
Die Untersuchung der als mangelhaft erkannten Proben ergab auch, dass, einer alten Erfahrung gemäss<sup>1)</sup>, die Kaligläser leichter als die Natrongläser der Veränderung unterliegen, und erwies dies bei Gläsern, welche bei ähnlichem Sättigungsverhältniss die Alkalien und die Kalkerde in einem ähnlichen Aequivalentverhältniss enthalten. Auffallend mangelhaft waren nämlich die Proben Nr. 4, 5, 10, obschon auf 1 Aequivalent Kalk nur 1,5—1,6 Aequivalente Kali kommen, und dabei nicht wesentlich weniger als 3 Aequivalente Kieselsäure auf jedes Aequivalent der Basen vorhanden sind.

Von bleihaltigen Gläsern hat der Verfasser nur eine geringere Anzahl untersucht, welche ergeben, dass sie durchschnittlich der Aequivalentenzahl nach weniger Alkali als die Kalkgläser enthalten. Das von den Optikern Schmidt und Haensch besonders bewährt befundene Flintglas (Nr. 47) enthält ca. 3 Aequivalente Kieselsäure auf jedes Aequivalent der Basen (Bleioxyd und Alkali), das Alkali dagegen in einer wesentlich geringern Menge (1 PbO zu 0,34 K<sub>2</sub>O) als bewährte Kalkgläser. Die Analyse des schon zum Beschlagen neigenden Flintglases Nr. 48 erweist einen geringern Gehalt an Kieselsäure, einen namhaft grössern an Bleioxyd, womit die geringere Beständigkeit desselben in Zusammenhang zu bringen ist. Das Flintglas Nr. 40 hat eine wesentlich abweichende Zusammensetzung und zeigt sehr augenfällige Mängel.

1) Scholz, Jahrb. des polyt. Instituts in Wien. Bd. II. p. 179 (von 1820).

Die Resultate der Analysen der aus renommirten Hütten stammenden, bewährt befundenen Krystallgläser stehen im Einklang mit den Ergebnissen anderweitiger Untersuchungen.

Die vorstehend dargelegten Ergebnisse der Analyse einer grössern Anzahl von Gläsern, welche zuvor auf ihre Qualität vergleichsweise geprüft worden waren, lässt erkennen, dass die Zusammensetzung vieler bewährter Kalkalkaligläser dem Aequivalentverhältnisse:



sich nähert, dass aber auch bei guten Gläsern ein grösserer Alkaligehalt dann vorhanden sein kann, wenn durch einen mehr als 6 Aequivalente betragenden Gehalt an Kieselsäure solches sonst ungünstige Verhältniss compensirt wird; wogegen ein geringerer Kieselsäuregehalt dann zulässig erscheint, wenn dem Kalke gegenüber das Alkali zurücktritt. Von der Bestimmung des Glases hängt es der Regel nach ab, welcher Mischung der Vorzug gegeben wird; bei den Fenstergläsern kommen jetzt vielfach die an Kalk reicheren (im Verhältniss zu dem Kalk), an Alkali ärmeren Gläser vor, wobei dann aber auch der Erfahrung Rechnung getragen ist, dass ein grösserer Kalkgehalt den Glanz der Gläser erhöht. Bei den Schleifgläsern (d. h. bei den Kalkalkaligläsern) sind die an Alkali und zugleich an Kieselsäure reicheren Gläser vielfach vertreten, welche meistens härter sind, gute Politur annehmen und für diese Bestimmung besonders geeignet sich erwiesen haben.

Bei den hier untersuchten Gläsern ist der Gehalt an Thonerde ein nur geringer, und ist derselbe bei der Aufstellung des Aequivalentverhältnisses der Bestandtheile nicht in Betracht gezogen worden.

Die eine grössere Menge Thonerde enthaltenden Gläser haben eine andere Constitution als die vorstehend erörterten Kalkalkaligläser. In Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Frank ist der Verfasser mit einer Untersuchung dieser Glassorten beschäftigt, und ist dieselbe ähnlich wie die vorstehende geplant.

**X. Das Sinusmanometer, ein Apparat  
zum Messen kleiner Luftdruckdifferenzen;  
von Julius Thomsen.**

Das Sinusmanometer in der einfachsten Form ist in der Zeichnung Taf. IV Fig. 7 abgebildet. Ein metallener Ring von etwa 10 cm Durchmesser und 2 cm Tiefe, hinten mit einer Metallplatte, vorn mit einer Glasplatte luftdicht verschlossen, bildet das Gehäuse des Manometers. In der hintern Wand sind zwei Oeffnungen *c* und *d* von etwa 2 cm Durchmesser. Eine Metallplatte *a*, welche dicht an die Vorder- und Hinterwand, sowie auch an die Peripherie des Gehäuses schliesst und einen Radius des Cyllinderringes bildet, trägt am innern Ende ein leichtes Pendel *b*; dieses besteht theils aus einer dünnen Platte von Aluminium, welche sehr nahe die radiale Fläche zwischen der Axe und der Peripherie erfüllt, ohne doch die Wände des Gehäuses zu berühren, und theils aus einem Zeiger mit verschiebbarem Gewichte zur Verschiebung des Schwerpunkts des ganzen Systems. Die Schwingungsaxe des Pendels endet in zwei Stahlspitzen, welche in Achat- oder Glashütchen ruhen, wodurch das Pendel sehr leicht beweglich wurde.

Wenn nun ein verschiedener Luftdruck bei *c* und *d* stattfindet, wird das Pendel die verticale Stellung verlassen und einen Ausschlag machen, dessen Grösse von der Druckdifferenz abhängig ist. Das Pendel schliesst freilich nicht luftdicht an die Wände des Manometers, und eine geringe Luftmenge wird demnach sich von *c* nach *d* oder in entgegengesetzter Richtung bewegen, je nachdem der Luftdruck bei *c* grösser oder kleiner als bei *d* ist. Da aber das Areal des Pendels etwa hundertmal so gross ist als der Zwischenraum zwischen den Kanten der Pendels und den Wänden des Manometers, wird die Druckdifferenz bei *c* und *d* nur äusserst wenig durch diese Strömung geändert, wenn nur die Oeffnungen *c* und *d* hinlänglich gross

sind. Da ferner der Unterschied des Luftdrucks bei  $c$  und  $d$  sich nicht durch die Stellung des Pendels ändert, wird der Sinus des Ausschlagswinkels proportional mit der Druckdifferenz.

Bezeichnet nun:

$p$  das Gewicht des ganzen Pendels in Grammen,  
 $r$  den Abstand des Schwerpunkts desselben von der horizontalen Umdrehungsaxe,  
 $x$  den Ausschlagswinkel,  
 $R$  die Länge der Platte des Pendels in Centimetern,  
 $A$  das Areal derselben in Quadratcentimetern,  
 $y$  die Druckdifferenz in Centimetern Luftsäulendruck,  
 $s$  das Gewicht eines Cubikcentimeters atmosphärischer Luft,

so existirt die folgende Relation zwischen der Druckdifferenz und dem Ausschlagswinkel des Pendels:

$$p \cdot r \cdot \sin x = \frac{1}{2} R \cdot A \cdot y \cdot s$$

oder es ist:

$$\sin x = \frac{R \cdot A \cdot s}{2pr} \cdot y = C \cdot y$$

oder in Worten: der Sinus des Ausschlagswinkels ist proportional mit der Druckdifferenz.

Der constante Factor:

$$C = \frac{R \cdot A \cdot s}{2pr}$$

ändert seinen Werth mit der Stellung des auf dem Zeiger des Pendels angebrachten verschiebbaren Gewichts, indem dadurch die Lage des Schwerpunkts des Pendels geändert wird; die Grösse  $r$  kann demnach nach Belieben klein gemacht, und dadurch die Empfindlichkeit des Manometers nach Belieben erhöht werden.

Durch besondere Versuche habe ich die Proportionalität der Druckdifferenz mit dem Sinus des Ausschlags bestätigt. Da es indessen nicht möglich ist, die kleinen Druckdifferenzen direct zu messen, z. B. den Druck einer Luftsäule von einigen Millimetern Höhe, verglich ich den Ausschlag des Manometers mit der Geschwindigkeit des

Luftstroms, welcher durch diese Druckdifferenz hervor-  
gebracht werden konnte. In einer grössern Ventilations-  
öffnung, in welcher die Geschwindigkeit des Luftstroms  
nach Belieben regulirt werden konnte, wurde ein gewöhn-  
liches Anemometer eingestellt, und gleichzeitig wurde die  
Öffnung  $d$  des Sinusmanometers mittelst einer längern  
Glasröhre mit der Luft in der Umgebung des Anemo-  
meters in Verbindung gesetzt. Da das Anemometer die  
Geschwindigkeit des Luftstroms zeigt, während das Mano-  
meter die Druckdifferenz misst, welche den Luftstrom  
hervorbringt, erhält man in dieser Weise ein Mittel zur  
Controllirung der Angaben des Manometers. Wenn die  
Geschwindigkeit des Luftstroms  $h$  ist, dann muss die  
Relation:

$$h = N\sqrt{\sin x}$$

befriedigt sein, wenn  $N$  eine constante Grösse und  $x$  den  
Ausschlag des Manometers bezeichnet. Die Versuche  
gaben die folgenden Werthe:

$x$	$h$	$N$	$h'$
39°	2,97	3,74	2,88
31°	2,67	3,72	2,63
23½°	2,32	3,67	2,32
19°	2,09	3,66	2,09
11°	1,53	3,60	1,60

Der Werth  $N$  ändert sich demnach sehr wenig,  
möglicherweise ist die Ursache der Abweichungen theil-  
weise in den Angaben des Anemometers zu suchen. Die  
Columnne  $h'$  enthält die für  $N=3,67$  berechneten Geschwin-  
digkeiten des Lichtstroms.

Die Empfindlichkeit des Sinusmanometers ist von der  
Grösse der Pendelfläche, vom statischen Momente des  
ganzen Pendels und von dem Reibungswiderstande des-  
selben abhängig. Bei einem näher untersuchten Apparate  
war das Gewicht des Pendels 2,27 g; da die Axe desselben  
in Glashütchen ruht, und da das Pendel nirgends die Wände  
des Manometers berührt, ist der Reibungswiderstand ver-  
schwindend klein. Das verschiebbare Gewicht am Zeiger

des Pendels betrug 0,182 g; wenn dieses Gewicht in einem Abstände von 34,5 mm von der Schwingungsaxe angebracht wurde, lag der Schwerpunkt des ganzen Pendels in der Schwingungsaxe; das statische Moment des Pendels ohne das verschiebbare Gewicht war demnach  $34,5 \text{ mm} \times 0,182 \text{ g} = 6,28 \text{ g-mm}$ . Die Länge der Pendelfläche war 50 mm, und ein Druck von 251 mg auf den Mittelpunkt desselben würde demnach einen Ausschlag von  $90^\circ$  bewirken. Das Areal der Pendelfläche betrug 10 qcm, der Druck einer Luftsäule von 1 cm Höhe entsprach demnach einem Drucke von 13 mg, und eine Druckdifferenz von 19 cm Luft würde einen Ausschlag von  $90^\circ$  bewirken.

Wird aber das kleine Gewicht auf dem Zeiger des Pendels angebracht, so rückt der Schwerpunkt des ganzen Pendels der Schwingungsaxe näher, d. h. das statische Moment wird geringer und die Empfindlichkeit des Manometers wird grösser. Versuche haben dargethan, dass man die Empfindlichkeit des Manometers so stark steigern kann, dass man deutlich eine Druckdifferenz beobachten kann, die einer Luftsäule von 1 mm Höhe, d. h.  $\frac{1}{770}$  mm Wasserdruk entspricht. Die Empfindlichkeit des Sinusmanometers überschreitet demnach bedeutend diejenigen aller bis jetzt benutzten Manometer.

Das Sinusmanometer ist für viele Zwecke anwendbar. Da selbst sehr kleine Druckdifferenzen mit demselben leicht beobachtet werden, eignet es sich zum Gebrauch beim physikalischen Unterricht, um viele Phänomene bezüglich der Bewegung der Gase zu untersuchen und in überraschend deutlicher Weise darzulegen. Besonders aber eignet sich dieses Manometer für praktische Zwecke zur Controle der Geschwindigkeit der Luftströme in Kanälen, z. B. Ventilationskanälen und Gasleitungen. Um die Stärke des Luftstroms in Ventilationsöffnungen oder Kanälen zu controliren, genügt es gewöhnlich, die eine Oeffnung des Manometers mittelst einer Röhre mit dem Kanale zu verbinden, während die andere Oeffnung mit der Luft des zu ventilirenden Raums in Verbindung steht. Zur Messung

der Geschwindigkeit des Gasstroms in Leitungsröhren für Beleuchtungsgas verbindet man die beiden Oeffnungen des Manometers mit der Gasleitungsröhre an zwei Stellen, die 15 — 20 Fuss voneinander entfernt sind; die Druckdifferenz gibt alsdann die Geschwindigkeit des Gasstroms. Wird z. B. das Manometer mit einem zwanzigzölligen Gasleitungsrohre an zwei, 10 Fuss voneinander entfernten Stellen verbunden, und wird das Manometer so regulirt, dass es z. B. für eine Strömungsgeschwindigkeit von 20 ckf Gas in der Secunde einen Ausschlag von  $30^{\circ}$  gibt, dann wird bei einem Gasstrom von:

18	ekf	der	Winkel	.	.	.	.	.	.	23 <sup>o</sup> 55''
19	„	„	„	.	.	.	.	.	.	26 <sup>o</sup> 50''
20	„	„	„	.	.	.	.	.	.	30 <sup>o</sup> 0''
21	„	„	„	.	.	.	.	.	.	33 <sup>o</sup> 30''
22	„	„	„	.	.	.	.	.	.	37 <sup>o</sup> 10''

Man kann demnach durch Benutzung des Manometers an den städtischen Gasleitungen stets die Stärke des Gasstroms controliren, und da der Druckverlust von der Stärke des Gasstroms abhängig ist, kann man in dieser Art dafür Sorge tragen, dass der Gasdruck, wo die Gasleitung in die Stadt einmündet, selbst bei sehr verschiedenem Gasverbrauche stets derselbe wird, wodurch die oft lästigen Schwankungen des Gasdrucks entfernt werden.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Oct. 1878.

XI. *Neues Hygrometer; von M. Th. Edelmann in München.*

Wenn man irgend einen Raum mit atmosphärischer Luft füllt und derselben, ohne ihr Volumen zu ändern, den Wasserdampf entzieht, so sinkt in ihr der Druck um den Betrag der Spannung des in der Luft enthaltenen



Wasserdampfs. Hierauf gründet sich das in folgenden Zeilen beschriebene Instrument.

In der Hauptsache besteht dasselbe (Taf. IV Fig. 10) aus einer horizontal liegenden, an beiden Enden mit Kautschukpfropfen *A* und *B* verschlossenen Glasröhre *R*, welche das zur Messung dienende Luftquantum aufnimmt.

Durch den Kautschukpfropfen *A* geht ein Glasrohr, welches ein Thermometer *T* ins Innere einführt, zugleich aber einen Röhrenansatz *a* mit Glashahn und Hohlconus trägt, in welchen man ein einfaches Quecksilbermanometer *M* mit Millimeterscala luftdicht einsetzen kann, um Druckdifferenzen zwischen aussen und innen ablesen zu können.

Auch der andere Kautschukpfropfen *B* nimmt ein Glasrohr auf, an welchem zwei Glasröhren *b* und *c* mit Hähnen und Conen (wie bei *a*) angeblasen sind. In den Conus *b* passt ein Ansatz *K* mit Kautschukschlauch, in den Conus *c* ein Schwefelsäuregefäß *S* mit Glasstöpsel und Rohransatz, über welchen der Kautschukschlauch *K* übergesteckt werden kann. Der Luftbehälter *R* wird wegen Wärmeisolirung mit einem doppelwandigen Weissblechrohre umhüllt.

Eine Messung macht man folgendermassen: Nachdem der ganze Apparat gereinigt und getrocknet ist, bringt man den Luftbehälter *R* in seine Blechumhüllung und steckt in denselben die beiden Kautschukpfropfen (aus welchen die Glaseinsätze *abc* nie herausgenommen zu werden brauchen) so fest hinein, dass sie sicher luftdicht schliessen. Der Apparat wird hierauf am Orte der Beobachtung horizontal aufgestellt, und der Luftbehälter *R* so in seinem Blechmantel gedreht, dass alle Conen vertical nach oben stehen. Eine eigene Vorrichtung schützt ihn gegen Umfallen. Sodann öffnet man die Hähne *a* und *c* und schliesst den Hahn *b*. Wenn man nun über *a* und *c* einen Kautschukschlauch steckt, so kann man leicht und schnell durch Saugen an diesem Schlauche mit dem Munde die Luft im Innern durch solche vom Beobachtungsorte ersetzen.

Jetzt schliesst man alle Hähne, steckt nach der Reihe den Kautschukschlauch *K* an das Schwefelsäuregefäss *S*, das Manometer *M*, den Ansatz *K* und das Schwefelsäuregefäss *S* in die zugehörigen Conen *abc*.

Mit Hülfe einer Pipette wird hierauf das Gefäss *S* mit Schwefelsäure gefüllt und mit dem zugehörigen eingeschliffenen Stöpsel luftdicht verschlossen. Endlich werden alle Hähne geöffnet, wobei sich die Schwefelsäure in den Luftbehälter *R* ergiesst, während ebenso viel Luft, wie die Schwefelsäure verdrängte, durch *K* hindurch in den Schwefelsäurebehälter wandert. Die Luft bleibt also ihrem Volumen nach ungeändert. Die Schwefelsäure absorbiert bei ihrer grossen Oberfläche in der Lufröhre *R* fast augenblicklich den in ihr enthaltenen Wasserdampf, und man kann sofort am Manometer ablesen, welche Spannkraft er in der Atmosphäre besitzt. So leicht und bequem mit dem Apparate die Messung gemacht werden kann, ebenso leicht ist er auch für einen weitem Versuch zu reinigen und vorzubereiten.

Man nimmt den Stöpsel mit dem Thermometer heraus, nachdem man die Aufsätze alle weggenommen und das Manometer an einem Nagel aufgehängt hat; zieht an dem andern Ende den Luftbehälter aus seiner Blechbüchse hervor und giesst zunächst die Schwefelsäure, welche man sehr oft benutzen kann, in die Flasche zurück. Jetzt giesst man einigemal Wasser in den Apparat und schüttelt ihn; das Wasser lässt man aus den Hähnen *b* und *c* ausfliessen. Sollte Schwefelsäure an den andern Stöpsel gekommen sein, so muss er gleichfalls abgewaschen und äusserlich wieder mit einem Handtuche abgetrocknet werden. Nun steckt man den Apparat wieder zusammen (jedoch ohne die Blechbüchse) und stülpt über die beiden Conen *a* und *c* zwei kurze Kautschukschläuche. Jetzt spült man zuerst mit Alkohol aus, indem man den einen Schlauch in die Flasche mit der Flüssigkeit senkt und mit dem Munde am andern Schlauche saugt, bis der Luftbehälter zu ein Viertel mit Alkohol gefüllt ist. Nachdem man den Apparat geschüttelt hat und alle Theile innen mit dem Weingeiste

in Berührung kamen, lässt man denselben nacheinander durch die drei Hähne in die Flasche zurücklaufen. Hierauf wird das Nämliche mit Schwefeläther vorgenommen. Dieselben Flüssigkeiten können zum Auswaschen sehr oft benutzt werden.

Endlich wird der Apparat auseinandergelegt; der Aether verdampft sehr rasch; soll der Apparat sofort wieder benutzt werden, so bläst man mit einem kleinen Blasebalg resp. durch ein Wassertrommelgebläse Luft hindurch, bis der Aethergeruch verschwunden ist.

Zu berücksichtigen ist noch, dass man die Glasschliffe, also die Hähne und Conen stets wegen der sichern Luftdichtheit ein wenig einfettet, ebenso auch die Kautschukpfropfen; letztere aber nur ausserordentlich wenig, damit sie nicht schlüpfrig werden; ferner, dass die Schwefelsäure, um Rechnungen wegen Temperatureinflüssen zu vermeiden, einige Zeit vorher am Beobachtungsorte aufgestellt werden muss, damit sie die Temperatur des Apparats besitze.

Die Resultate dieses einfachen und handlichen Apparats sind, wenn die Versuche mit nur einiger Vorsicht gemacht werden, absolut richtig und zuverlässig, wie sich aus mehreren vergleichenden Versuchsreihen ergeben hat, und wie es sich auch eigentlich aus dem Principe des Apparats von selbst ergibt. Allenfallsige Undichtheiten des Apparats erkennt man sofort am Manometer.

Der Apparat dient zu selbständigen genauen hygrometrischen Bestimmungen und insbesondere auch zur Verification der Angaben des Psychrometers und der anderen, noch weniger zuverlässigen hygrometrischen Variationsapparate.

München, December 1878.

## XII. Einfacher Kohlenlichtregulator; von E. Stöhrer jr. in Leipzig.<sup>1)</sup>

Die Regulatoren von Duboscq, Serrin und neuerdings von Siemens liefern bei Benutzung einer grössern Batterie oder dynamoelectrischen Maschine ein vorzügliches, constantes Licht. Da dieselben indess durch ihren complicirten Mechanismus kostbar sind und auch grössere electromotorische Kräfte erfordern, habe ich unter Benutzung des Auftriebs der Flüssigkeiten als Triebkraft einen höchst einfachen Regulator construirt, der schon bei der Anwendung weniger galvanischer Elemente ein ruhig brennendes Licht liefert. Der Haupttheil des in Fig. 1 vollständig abgebildeten Apparats ist ein aus Eisenblech geformter Schwimmer *a* (Fig. 2), welcher sich in dem nur wenige Millimeter weitem, mit Glycerin gefüllten Cylinder *b* auf und ab bewegen kann. — Der obere Theil des Schwimmers trägt eine Röhre *c*, in welche die Kohlenspitze *d* eingeschoben wird; unterhalb ist ein starker Kupferdraht befestigt, der in eine eiserne,



Fig. 1.



Fig. 2.

1) Patent.

mit Quecksilber gefüllte Röhre  $f$  taucht, welche mit dem einen Pole der Batterie verbunden ist. Die Grösse des Schwimmers ist so gewählt, dass er sich nur langsam in der dicken Flüssigkeit nach oben bewegt. Durch Auflegen von kleinen Gewichten auf eine Schale unterhalb der Kohlenstange  $d$  kann man bewirken, dass die Kohlenspitze  $d$  gegen die obere Spitze  $d'$  nur mit einem sehr geringen Druck gepresst wird.

Es ist dies nöthig, wenn man schon bei wenigen Elementen ein ruhig brennendes Licht erhalten will. Ferner ist die den Cylinder  $b$  umgebende Kupferdrahtspirale  $k$  in den Stromkreis eingeschaltet. Beim Entstehen des Lichtbogens wird der Schwimmer  $a$  mit der Kohlenspitze  $d$  nach unten gezogen und die Länge des Lichtbogens je nach der Stärke des Stroms regulirt.

Je nach der Grösse des Apparats wird das Metallrohr, welches die obere Kohlenspitze trägt, entweder nur mit der Hand in einer Messingröhre oder durch eine Zahnstange mit Trieb verschoben, wobei der Apparat schon zu einfachen Projectionversuchen, Darstellung des Spectrums u. s. f. zu verwenden ist. Bei noch grösseren Apparaten wird das Metallrohr, wenn der Lichtbogen an einer festen Stelle verweilen soll, durch ein regulirbares Uhrwerk in dem Maasse, wie die Kohle verbrennt, nach unten bewegt.<sup>1)</sup>

### XIII. *Ein Beitrag zum Beweise des Gesetzes der multiplen Proportionen; von F. Kessler.*

Vor mehrern Jahren sah sich Aschoff<sup>1)</sup> veranlasst, die bereits von Mitscherlich genau erforschte, aber von Phipson in Abrede gestellte Zusammensetzung der Per-

1) Ein ähnlicher Apparat, in welchem das gerade wegen seiner Zähigkeit empfehlenswerthe Glycerin durch Quecksilber ersetzt ist, ist von Ducretet (Compt. rend. LXXVII. p. 1081) beschrieben worden.

2) Pogg. Ann. CXI. p. 217. 1860.

manganate durch zahlreiche Versuche aufs neue in folgender Weise zu bestätigen.

1. Bestimmte er im Kaliumpermanganat die Gehalte an Kalium und Mangan, sowie denjenigen Theil des Sauerstoffgehalts, welcher bei der Reduction des Salzes zu Manganat (durch Erhitzen mit Aetzkali) entweicht.

2. Ermittelte, resp. verglich er die Oxydationsvalenzen des Kaliumpermanganats und des Kaliummanganats durch Eisenoxydullösung.

3. Reducirte er eine bekannte Menge Kaliumpermanganat zu Manganat, zerlegte letzteres (durch Einleiten von Kohlensäure) in Permanganat und Dioxyd und bestimmte die Oxydationsvalenzen der beiden letzten, sowie deren Verhältniss zu der des ersten.

Diesen Methoden lässt sich noch eine neue anreihen. Sie beruht auf der Vergleichung der Oxydationsvalenzen einer Permanganatlösung von beliebigem Gehalt und des aus einem bestimmten Volumen derselben nach vorhergegangener Reduction zu Monoxyd wieder darstellbaren Dioxyds. Anfänglich erwuchs der Ausführung dieser Methode ein Hinderniss aus der Neigung des vorhandenen Manganmonoxyds, sich mit einem Theil des fallenden Dioxyds zu Sesquioxyd zu verbinden. Es gelang, diese Fehlerquelle bis zur Beobachtungsgränze einzuschränken, dadurch, dass der aus Bromwasser und essigsaurem Natron bestehenden Fällungsflüssigkeit eine beträchtliche Menge Zinkchlorid und sodann das Manganmonoxyd in Intervallen zugesetzt wurde. Hierdurch wurde das Dioxyd nur verbunden mit Zinkoxyd, also frei von Manganmonoxyd (Sesquioxyd) gefällt.

Die Oxydationsvalenzen der Permanganatlösung, 10 g käufliches, gross krystallisirtes Kaliumpermanganat in 3 l Wasser gelöst, und des aus ihr dargestellten Dioxyds wurden sodann durch eine salzsaure Antimonchloridlösung verglichen, so zwar, dass letztere im Ueberschuss auf das Dioxyd einwirkte, und der Ueberschuss durch die Permanganatlösung zurücktitrirt ward. Indem ich betreffs der speciellen

Ausführung dieser Versuche und der zu ihrem Gelingen erforderlichen Vorsichtsmaassregeln auf meine Abhandlung „Ueber die Bestimmung des Mangans, besonders in Eisenmanganlegirungen“<sup>1)</sup> verweise, führe ich im Folgenden nur die Resultate der Versuche an.

I. 50 ccm Perml., zu Manganmonoxyd reducirt, dann als Mangandioxyd gefällt, dieses mit 15 ccm Antimonlösung behandelt, erforderte schliesslich noch 9,39 ccm Perml.

II. 50 ccm Perml. ebenso — erforderte 9,44 ccm Perml.

III. 100 ccm Perml. wie die vorigen als Dioxyd gefällt, dieses mit 25 ccm Antimonlösung behandelt, erforderte schliesslich 9,04 ccm Perml.

IV. 100 ccm Perml. ebenso — erforderte 8,99 ccm Perml.

V. (a) 15 ccm Antimonlösung allein erforderten 29,44 ccm Perml., (b) 25 ccm ebenso 49,05 ccm Perml.

Hiernach entsprechen dem aus 50 ccm Perml. erhaltenen Dioxyd nach I, II und Va 20,05 bis 20,00 ccm Perml. Dem aus 100 ccm Perml. erhaltenen Dioxyd entsprechen nach III, IV und Vb 40,06 bis 40,01 ccm Perml. Es verhalten sich also die Oxydationsvalenzen des Permanganats und des dieselbe Manganmenge enthaltenden Dioxyds genau wie 5 zu 2, womit die von Mitscherlich der Uebermangansäure gegebene Formel sattsam bestätigt wird.

Ich glaubte dieser Versuche hier gedenken zu dürfen, einmal, weil sie sich genau an die oben, namentlich unter 3 erwähnten Versuche Aschoff's anschliessen und diese vervollständigen, und dann, weil sie, wie jene, einen ebenso kurzen als evidenten Beweis des Gesetzes der multiplen Proportionen liefern, ohne dass man dazu einer Wägung oder der Kenntniss eines Atomgewichts bedarf. In dieser Beziehung stellen sie sich dem bekannt-

1) Beilage zum Programm der königlichen Gewerbeschule zu Bochum 1878, und Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie. XVIII. p. 1-14.



ten Versuche an die Seite, bei welchem man von zwei gleichen Mengen zweifach oxalsauren Kalis die eine durch Glühen in kohlenensaures Kali verwandelt und mit der andern zu neutralem oxalsauren Kali umsetzt.

Bochum, im November 1878.

#### XIV. *Ueber Meeresströmungen; von E. Witte.*

Hr. Prof. Zöppritz<sup>1)</sup> hat meine Abhandlung „Ueber Meeresströmungen“<sup>2)</sup> einer Kritik unterzogen. In derselben greift er die auch in dieser Zeitschrift<sup>3)</sup> mitgetheilte Grundlage meiner Theorie folgendermassen an (p. 800):

„Wenn eine Flüssigkeitsoberfläche in einer gegen den Horizont geneigten Ebene verharret, so ist dies eben eine Folge davon, dass ausser der Schwere noch eine weitere Kraft wirkt, die mit jener eine zur Oberfläche senkrechte Resultante besitzt. Alle Flächen gleichen Druckes sind dann parallele geneigte Ebenen, und der Druck, den ein innerer Punkt erfährt, ist nicht mehr proportional seinem längs der Lothlinie gemessenen Abstand von der Oberfläche, sondern proportional der Länge des von ihm auf die Oberfläche gefällten Perpendikels. Wird dies gehörig berücksichtigt, so scheiden sich zwei übereinander geschichtete Flüssigkeiten von verschiedener Dichte in einer Ebene, die der Oberfläche parallel ist...“

Hr. Zöppritz scheint übersehen zu haben, dass in meiner Deduction die Verschiedenheit der Geschwindigkeiten der Massenschichten eine Hauptrolle spielt. Dass unter dieser Bedingung die Grenzfläche der Flüssigkeiten von verschiedener Dichte nicht der Oberfläche parallel ist, zeigen im grossen die Diagramme der Oceane, ins-

1) Gött. gel. Anz. 1878. Stck. 25.

2) Ueber Meeresströmungen, von E. Witte. Pless 1878.

3) Wied. Ann. IV. p. 311. 1878.

besondere des Golfstroms, im kleinen folgendes Experiment. Giesst man in einem Wasserglase z. B. auf Wasser Terpentinöl und setzt letzteres durch vorsichtiges Umrühren in Rotation, so steigt infolge der Centrifugalkraft das Terpentinöl nach dem Rande zu, während die Grenzfläche ebendasselbst hinabgedrückt wird. Giesst man unter das Wasser etwa noch Chloroform, so lässt sich, wenn man das Wasser gefärbt hat, noch in der zweiten Grenzfläche dieselbe Erscheinung beobachten. Dem entsprechend sammelt sich z. B. Sand, welcher in oberflächlich umgerührtem Wasser am Boden des Gefässes liegt, in der Mitte und wird dort zuweilen noch eine Strecke in die Höhe gehoben wird. Der grössere Druck am Rande veranlasst neben der horizontalen Rotation eine verticale, vermöge deren das Wasser der unteren Schichten der Mitte zufliesst, dort emporsteigt, sich in den obern Schichten dem Rande nähert und daselbst wieder sinkt. Man kann die doppelte Rotation recht hübsch sichtbar machen, wenn man in ein grösseres Gefäss mit Wasser ein Fläschchen mit Anilinslösung legt und letzteres unter Wasser ein wenig öffnet. Das kleine Experiment gibt auch einen Anhalt zur Erklärung der sogenannten Wasserhosen und Erdtromben.

Hr. Zöpppritz fährt in seiner Recension fort: „und man erhält nicht das ungeheuerliche Resultat, das schon an sich den Verf. hätte stutzig machen sollen, dass eine, längs einer Wand strömende Flüssigkeit von variabler Dichte sich in Verticalschichten von gegen die Wand hin abnehmender Dichte anordne.“ Eine Ansicht, wie die mir hier imputirte, habe ich nirgends ausgesprochen, dieselbe würde auch durchaus mit meiner Theorie im Widerspruche stehen.